JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1835

DRITTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1835.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

JAHRGANG 1835

DRITTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1835.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

22444

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

ARTUS, BLEY, DERNEN, FUCHS, GLOCKER, GÖBEL, HERBERGER, HORNUNG, VON KOBELL, LAMPADIUS, LEHMANN, LÜDERSDORFF, VON MINUTOLI, SCHNAUBERT, TROMMSDORFF, VOGEL UND WITTING

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

D. FRANZ WILHELM SCHWEIGGER-SEIDEL

A. PROFESSOR DER MEDICIN ZU HALLE.

Bibl.

SECHSTER BAND.

MIT EINER KUPFERTAFEL.

LEIPZIG 1835.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt des sechsten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes und zweites Heft.

Organische Chemie in technischer Beziehung.

I. Chemische Untersuchungen der jetzt im Handel vorkommenden Branntweine, hauptsächlich des Kartoffelbranntweins, auf beigemengte, der Gesundheit nachtheilige Stoffe, angestellt von Dr. E. Witting S. 1 — 29.

Einleitung. Veranlassung 1 und Fragen, die zu beantworten 2. — I. Abschn. Welche der Gesundheit nachtheilige Beimengungen sind bis jetzt darin entdeckt worden? Fuselöl des Getreides und der Kartoffeln 3. Entstehung 4. Verhalten 5. Schädlichkeit und Prüfungsmittel 6. Blausäure 7, scheint nur von anderweitigen Beimengungen herzurühren 8. 13. Prüfungsmittel 9. Metallische Beimengungen und zwar Kupfer 11, und dessen Erkennung 12. Blei, Zink und Zinn *ebend.* Beimengung fremdartiger organischer Substanzen 13. Otto's Erfahrungen über das Solanin in den unreifen und keimenden Kartoffeln und der davon herrührenden Schlempekrankheit des Rindviehs 14. Hauptresultate der bisherigen Erfahrungen über diesen giftigen Körper 15. — II. Abschn. Unter welchen Verhältnissen zeigen sich solche schädliche Beimengungen? Fuselöl vorzüglich Product schlecht geleiteter Destillation 16. Producte der Schlempe bei der Destillation 17. — III. Abschn. Zusammenstellung eigener Erfahrungen, Untersuchung des fertigen Branntweins. I. Aus Kartoffeln und Getreide. A. Fuselöl auch bei Dampfdestillation 18, obwohl in geringerer Menge durch die bekannten Mittel aufzufinden 19. B. Blausäure war nie aufzufinden 20. C. Metallische Theile nicht vorhanden 21. — II. Getreidebranntwein. A. Fuselöl reichlich 22. B. Blausäure nicht aufzufinden 23. C. Metallische Theile nicht aufzufinden 23. Untersuchung des Lutters beider Branntweinarten, so wie der Schlempe oder des Spühlichts 24, lieferten die gewöhnlichen Producte aber keine Blausäure 24. 25. Untersuchung der Kartoffelschalen 25 und Kartoffelkeime 26; erstere lieferten viel fettartiges

leicht verseifbares Fuselöl, keine Blausäure und das Solanin war in der Schlempe zurückgeblieben 26; letztere lieferten weder Blausäure noch fettartiges Fuselöl, aber einen flüchtigen scharfen, ekelerregenden, unbekannten Stoff; der Solaningehalt in der Schlempe war viel grösser wie bei den Schalen 27. Verdorbene Kartoffeln liefern ein eigenthümliches scharfes, geschälte Kartoffeln ein sehr reines ölfreies Destillat, — nirgends Blausäure 27. Zusammenstellung der Resultate 27. Reinigungmethode des Kartoffelbranntweins 28.

II. Einige Versuche mit dem Hopfenextract, von J. B. Trommsdorff S. 29 — 31.

Um es als Surrogat des Hopfens anwenden zu können, wenn dieser missräth; die Resultate fielen ungünstig aus.

Metalloxyde und Salze.

I. Ueber die Reihenfolge der Oxyde hinsichtlich ihrer Verwandtschaft zu den Säuren, und die Anwendungen, welche sich daraus ergeben, von J. Persoz S. 32 — 50.

Gay-Lussac's Gesetze 32. Verwandtschaftsgesetze sind selten absolut, sondern fast immer nur relativ 33. Verfahren des Verf. bei seinen Versuchen, die sich blos auf Salpetersäure und auf Salzsäure beziehen 34. Zwei Reihen von Oxyden (A und B), deren erste die zweite jederzeit verdrängt 37. Scheinbare Anomalien werden erläutert; wie die Unveränderlichkeit der Auflösungen des salpetersauren Zink-, Kobalt- und Nickeloxydes durch das Bleioxyd 38, durch dessen Neigung mit der Salpetersäure schwerlösliche basische Verbindungen zu bilden 39. Wasserhaltiges doppelt-basisches salpetersaures Blei 40. Verhalten des Bleioxydes zum salpetersauren Manganoxydul 41. Classification der Oxyde 42. Tabelle der Oxyde von der Reihe A 43. Oxyde, zur Reihe B gehörig, bei Salpetersäure 44, bei Hydrochlorsäure 45. Ergebnisse dieser Art von Untersuchungen für die qualitative und quantitative Analyse, nach Gay-Lussac 46, nach des Verfassers Versuchen 47. Analyse des Cerits und der Pechblende nach diesen Grundsätzen 49.

II. Ueber wasserhaltende Salze und Metalloxyde, nebst Bemerkungen über die Lehre von der Isomerie, vom Professor Graham S. 50 — 54.

Beispiele von anderen Salzen, welche, gleich den phosphorsauren und den arsensauren Wasser, enthalten, welches wesentlich zu ihrer Bildung gehört, namentlich von schwefelsauren 50. Diese Analogie besteht auch bei den doppeltschwefelsauren Salzen 51. Merkwürdiges Verhalten des Gipses in verschiedenen Graden höherer Temperatur *ebend.* Wesentliches Wasser der Chlorüre und Cyanüre von mehreren Metallen 52. Drei Arten von Zinnoxyden aus einem ähnlichen Gesichtspuncte betrachtet, und analoge Erscheinungen bei

dem Eisenoxyde *ebend.*, und bei anderen Metalloxyden und selbst Salzen 53. Verglimmen mehrerer derselben in höherer Temperatur 53. Einwürfe gegen die Lehre von der Isomerie, von diesem und von einigen anderen Gesichtspuncten aus 54. Die Selbstentzündlichkeit des einen der Phosphorwasserstoffgase wird von einem flüchtigen, der salpetrigen Säure analogen Phosphoroxyd abgeleitet *ebend.*

III. Ueber die chemische Zusammensetzung des krystallisirten Antimonoxychlorürs, von J. F. W. Johnston S. 55 — 56.

Krystallisirtes Algarothpulver bestehend aus 2 At. ¾ Chorantimon und 9 At. 3½ Antimonoxyd.

IV. Untersuchungen über die Veränderungen, welche die in verschiedenen Verhältnissen aufgelösten Salze in dem Siedepuncte des Wassers hervorbringen, von J. N. Legrand S. 56 — 62.

Verfahrungsweise und Apparat des Verf. 56. Nicht alle Metallspähne verhindern gleich gut das Stossen beim Kochen, am besten Eisen und Zink 57. Ein der Verzögerung beim Gefrieren des Wassers analoges Phänomen bei übersättigten siedenden Salzlösungen 58. Curven der Verzögerung des Siedens 59. Tabelle der Ergebnisse bei den Versuchen mit vierzehn verschiedenen Salzen 60, und der Temperaturen des Sättigungspunctes und der entsprechenden Salzmengen 62.

V. Ueber Kobaltoxyde und ihre Salze, von Dr. G. C. Winkelblech S. 62 — 68.

I. Natürliches Kobaltvitriol 62, und dessen Zusammensetzung 63, ist ein Doppelsalz mit Bittererde 64. Reinigung und Schwierigkeiten der Entfernung des Mangans durch chlorigsaures Natron 64, wie durch Kochen mit Kobaltpulver 65. Verhalten des Kobalts *ebend.*, Nickels und Mangans gegen Oxalsäure und Ammoniak 67. Zusammensetzung der betreffenden Doppelsalze 66. 67. 68. (Fortsetzung folgt).

Säuren.

I. Ueber tropfbarflüssige und feste Kohlensäure (nach Thilorier) S. 69 — 75.

1) Neue Thatsachen über die tropfbarflüssige und namentlich über deren Ausdehnung, welche stärker ist als die der Gase 69. Verdampfung, Druck, wobei Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz; deren eigenthümliche thermoskopische Erscheinungen, die innerhalb gewisser Temperaturgrenzen für thermometrische Zwecke Vortheil versprechen 70; deren specifisches Gewicht, welches ungemein wandelbar; deren Verhalten gegen andere Körper 71; Temperaturerniedrigung

durch dieselbe, von grosser Intensität, aber kleiner Wirkungssphäre 72. Merkwürdige Versuche mit einer Mischung flüssiger Kohlensäure mit Aether (Kälteblaserohr) *ebend.* 2) Ueber die feste Kohlensäure, deren Spannkraft fast Null erscheint 73, bei mässig erhöheter Temperatur aber reissend schnell wächst 74. Darstellung und Bestimmung der Temperatur, bei welcher sie sich bildet (— 100) *ebend.*

II. Ueber die Menge von Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, von Henry Hough Watson S. 75 — 78.

Verfahren 75. Tabellarische Uebersicht der Ergebnisse 77. Vergleichungen mit de Saussure's Erfahrungen 78.

III. Ueber die Eigenschaften der wasserfreien Schwefelsäure, von Aimé S. 79 — 81.

Alkohol und Aether lassen sich weder aus Sumpfluft, noch aus Doppeltkohlenwasserstoffgas, eben so wenig mit wässeriger, als mit trockener fester Schwefelsäure erhalten; diese letztere zersetzt indess den Doppeltkohlenwasserstoff 79, auch den Phosphorwasserstoff, wobei sich eine blaue Flüssigkeit (Vogel's blaue Schwefelsäure?) bildet 80. Verhalten zum Arsenikwasserstoff *ebend.* Verbindungen der wasserleeren Hydrochlor-, Jod- und Bromsäure, so wie des Stickstoffoxydes mit der wasserleeren Schwefelsäure 81.

IV. Ueber die Mittel, die Gegenwart der schwefeligen Säure in der käuflichen Salzsäure zu erkennen, von J. Girardin S. 81 — 88.

Ueber den Gehalt von Eisen-, Chlor-, Salpetersäure und schwefeliger Säure in der käuflichen Salzsäure, deren Ursprung 82 und Nachtheile 83. Unpraktisch sind die zur Erkennung der letztern empfohlenen Methoden von Bussy und Boutron-Charlard 83, auch die von Chevreul 84 und das von Gay-Lussac zu umfassenderen Zwecken empfohlene rothe Manganoxyd 85. Am besten sei das Zinnchlorür (schon angedeutet von Pelletier d. V.) 86. Erklärung der dabei Statt findenden Bildung von Schwefelzinn 87. Grad der Genauigkeit und Entfernung der schwefeligen Säure durch Chlor *ebend.* Uebelstände 88.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Analyse des sogenannten Chloritspathes, von O. Linné Erdmann S. 89 — 92.

Verhalten vor dem Löthrohr 89; auf nassem Wege 90. Quantitative Analyse 91 und Formeln 92.

2) Ueber die Phänomene und Producte eines niedern Grades der Verbrennung, von C. J. B. Williams.

Leuchten verbrennlicher Körper auf nicht ganz bis zum Glühen erhitzten Körpern 92 ist keine Phosphorescenz, sondern ein niederer Grad der Verbrennung, welcher ohne Luftzutritt nicht zu be-

wirken ist 93. Körper, welche am meisten leuchten 94; auch mehrere Metalle thun es 95. Ueber die eigenthümliche blasse oder bläulichweisse Farbe dieses Lichtes *ebend.* Schnellessigbereitung nach einer neuen Methode 96.

3) Ueber ein merkwürdiges Stück Bernstein, von Dav. Brewster S. 96 — 97.

Von Kindskopfsgrösse mit Adern von krystallisirten kohlensaurem Kalk.

4) Meerwasser S. 97.

Analyse des mittelländischen von Laurens, zusammengestellt mit der von Bouillon-Lagrange und Vogel.

5) Ueber einige neue in den Gaswerken von London erhaltene chemische Producte, von G. Lowe S. 98 — 99.

Oktaëdrische Krystalle von künstlichem Schwefelkies, für die Geologen von Interesse 98; dessgleichen oktaëdrische Krystalle von Eisenoxydul *ebend.* Berlinerblau und ein blaues und grünes Pigment aus dem abgesetzten Kalkwasser 99.

6) Untersuchungen und Beobachtungen über den Werth der aus Knochen des Rindviehes mittelst des D'Arcet'schen Apparats bereiteten Brühe als Nahrungsmittel, vom Prof. Dr. Dieffenbach S. 99 — 106.

Neueste Geschichte dieser Apparate in Paris 99. Knochenbrühe, an und für sich unangenehm und ungeniessbar, wird durch Zusatz selbst schwacher Fleischbrühe sogleich das Gegentheil 100. Ungünstige Berichte und D'Arcet's Entgegnungen 101. Streit zwischen Julia Fontenelle und Gannal 102. Auswahl der Knochen *ebend.* Kostenberechnung 103. 104. Einrichtung der Anstalt am Börsenplatz 103; minder zweckmässige im Hospital St. Louis 104. Ueber deren Nahr- und Schmackhaftigkeit, ob die Fabrication Vortheile gewähre und namentlich für Berlin zu empfehlen sei 105.

7) Ueber die Schmelzbarkeit einiger Glycin-, Lithion- und Zirkonerdesilicate, von P. Berthier S. 106 — 112.

Schmelzversuche mit Kalk, namentlich kohlensaurem Kalk, namentlich mit Smaragd, praktisch zur Gewinnung der Beryllerde 107; mit Triphan 107, praktisch zur Darstellung des Lithions, welches durch Feuerbeständigkeit von den übrigen Alkalien sich auszeichnet 108; Gegenversuche mit Feldspath 108; mit Zirkonen nebst Quarzzuschlag in 9 verschiedenen Mischungen, deren Zusammensetzung und physische Eigenschaften nach dem Schmelzen angegeben werden 109. Welche am besten sich eignen zur Darstellung der Zirkonerde 110. Das Eisen wird bei allen diesen Operationen reducirt und begiebt sich mehr oder weniger vollständig auf die Oberfläche 108, 109, was als Kennzeichen des Grades der Flüssigkeit der Fritten vor dem Erstarren gelten und zur Scheidung des Eisens von der Zirkonerde u. s. w. benutzt werden kann 110. Die Zirkonerde besitzt einen der Thonerde sehr ähnlichen chemischen Werth

ebend. Doppelverbindungen von Kieselerde, Zirkonerde und Kali; zwei dergleichen mit Bleioxyd, die ebenfalls zur Darstellung der Zirkonerde dienen können 111. Scheidung des Eisens von der Zirkonerde *ebend.*, und des Kupfers, welches leicht aus den Silbertiegeln aufgenommen wird (zirkonsaures Kupferoxyd) 112.

Drittes Heft.

Organische Chemie.

I. Vorkommen von Harnbenzoësäure im diabetischen Urine, von Dr. C. G. Lehmann in Leipzig. S. 113 — 120.

Freiwillige Säuerung des Harns des im frischen Zustande neutralen Harns, ohne Gasentwickelung, noch Luftabsorption, selbst in verschlossenen Gefässen 113, rührt nicht von Essigsäure, sondern wahrscheinlich von Milchsäureerzeugung her 114, 119, obwohl deren Vorhandensein im freien Zustande nur äusserst gering sein kann 120; hingegen bedingte sie wahrscheinlich das Freiwerden von Harnbenzoësäure (Hippursäure Liebig's) in dem vom Verf. untersuchten diabetischen Harne, deren Bildung ausserhalb des Körpers nicht angenommen werden kann 119. Der Verf. erhielt nämlich bei Behandlung des Harnextracts mit Aether eine krystallinische Substanz 115, deren physische und chemische Eigenschaften 116, welche letztere sehr ausführlich untersucht wurden 117, nur auf Harnbenzoësäure schliessen lassen 118, 119. Benzoësäure konnte es nicht sein und eben so wenig Allantoissäure 118. Das Vorkommen hippursaurer Salze im frischen Harn diabetischer, wie in dem der Wiederkäuer ist eben so plausibel, als theoretisch interessant 120.

II. Untersuchungen über die chemische Zusammensezzung der Fleischbrühe, von Chevreul S. 120 — 130.

Veranlassung zu diesen interessanten und belehrenden Versuchen 120. Flüchtige Producte, die während des Kochens aus dem Fleische sich absondern, sind: Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Princip von Fleischgeruch, flüchtige Fettsäure und Spuren von Essigsäure? 121. Nähere Bestandtheile der Abkochung sind ausserdem unorganische Salze und Eisenoxyd und fixe organische Substanzen, welche einzeln aufgezählt werden 122. Unter letztern sind bemerkenswerth: sogenanntes gekochtes Eiweiss, eine Substanz von zuckerartigem Geschmack, das Kreatin Chevreul's, welches nach seinen physischen 122 und chemischen Eigenschaften beschrieben 123, auch mit dem Asparagin, von dem es verschieden, verglichen wird (wahrscheinlich identisch mit L. Gmelin's Taurin) 124. Bemerkenswerth ist der Einfluss der verschiedenen Wasser, welche zum Kochen verwandt werden: destillirtes Wasser und sehr kalk-, besonders gipshaltige Wasser liefern nämlich unschmackhafte Brühen und Koch-

fleisch; Wasser mit $^1/_{125}$ Kochsalz die schmackhaftesten *ebend.*; mit Kochsalz gesättigtes Wasser minder zartes Fleisch und Brühen von Schinkengeschmack 125. Die Art des Kochens ist ebenfalls von Einfluss, man muss mit kaltem Wasser ansetzen, nicht mit kochendem und warum? 125. 127. Aus denselben Gründen liefert durch Einwirkung höherer Temperaturen conservirtes Fleisch beim Kochen minder schmackhafte Producte; ebenso die Bouillontafeln 128. Verhalten verschiedener Arten von Fleisch in dieser Beziehung 126, so wie der verschiedenen Theile des Fleisches 127. Ueber den Einfluss des Luftzutritts auf das Entstehen verschiedener riechender Principien *ebend. Anm.* Ueber die flüchtigen Principien, welche sich beim Kochen von Gemüse in verschiedenen Wassern entbinden 128. Feste Substanzen, welche die Abkochungen enthalten, in welchen beiden Fällen das salzhaltige Wasser von oben bezeichneter Stärke ebenfalls sehr vortheilhaft ist 129. Einfluss des verschiedenen Wassers auf die Eigenschaften des Gemüses 130.

III. Elementarzusammensetzung des Alizarins und des Orcins, von Robiquet S. 130 — 136.

Wird als Bruchstück einer auf alle Farbstoffe dieser Art ausgedehnten Arbeit bezeichnet 130. Schwierigkeiten diese Substanzen rein zu erhalten, und Reinigungsverfahren beim Alizarin, dem phosphorsaurer Kalk 131 und eine Art öliges Harz sehr innig anhängt 132; so wie beim Orcin, welches ausserdem noch sehr innig mit Wasser verbunden ist, welches ohne theilweise Zerstörung kaum vollständig zu scheiden ist 134. Obwohl dieses letztere eigentlich noch nicht als Farbstoff zu betrachten ist, so theilt es doch viele Eigenschaften desselben und wird namentlich von der Thierkohle absorbirt 135. Elementarzusammensetzung beider Stoffe 135. 136.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Ueber Anstrichfarben, von Dr. Lüdersdorff S. 137 — 146.

Oelfarben gelben und dunkeln immer nach 137; besser wendet man besonders zu hellen und weissen Farben helle und weisse Harze an 138. Wahl derselben, wo für Weingeistfirnisse dem Sandarak der Vorzug gegeben wird 139. Vorschrift zur Darstellung eines solchen Firnisses 140 und schickliche Behandlung des Bleiweisses damit, so wie Vorsichtsmaassregeln beim Streichen 141. Verdickung dieser Farbe und Verfahren demselben zu begegnen oder abzuhelfen 142. Ueber Anwendung des gebleichten Schellacks 139. 142. Zu Terpenthinölfarben, welche sich noch leichter handhaben lassen, eignet sich das Dammarharz am besten 143 (139), nach Vorschrift zu behandeln 144. Glanz zu geben 142. 144. 145. Die geringere Elasticität unter Umständen durch einen Zusatz von Ricinusöl zu erhöhen 144. Wenig haltbare couleurs lucidoniques mit weissem Fichtenharz oder Terpenthin 137. 139.

2) Ueber eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelblei, von Molières, Departement du Gard, von G. Boulanger S. 146 — 152.

Mineralogische Kennzeichen, Verhalten vor dem Löthrohr und chemische Zerlegung 146. Resultate 148 und Formeln 149. Erscheint als drittes Glied einer sehr einfachen Reihe ähnlicher, bereits bekannter Fossilien *ebend.* Einige Schmelzversuche zu metallurgischen Zwecken 149, die theilweise Oxydation des Schwefels 150, den Silbergehalt und die Reducirbarkeit betreffend 151. Ist auf Antimonbleilegirungen zu verschmelzen, welche zu technischen Zwecken, namentlich zur Schriftgiesserei praktisch zu benutzen sein würden 151.

3) Ueber die aria cattiva, mit Bezug auf einen Aufsatz, diesen Gegenstand betreffend, in No. 109 des Freimüthigen vom Jahre 1835, vom Generallieutn. von Minutoli S. 152 — 170.

Die Zweifel eines wirklich Verstorbenen gegen die berüchtigte aria cattiva in Rom und dessen Umgegend 152, werden widerlegt durch Schriftstellen der Alten 153. 161, und durch eigene Erfahrung 154. Welches sind die Ursachen, die diesen ungesunden Zustand der Luft bewirken? 157. Es ist eine Wechselwirkung sehr zahlreicher und mannigfacher Ursachen, zu deren wirksamsten stagnirende Effluvien von faulenden organischen Substanzen in feuchten Gegenden bei hoher Lufttemperatur, gehören, was mit vielen Beispielen belegt wird 158. 159. Nutzanwendungen auf Rom, in welcher Beziehung die Verstopfung der Cloaken, der Mangel an Vorsichtsmaassregeln gegen die Ueberschwemmungen der Tiber, der Mangel an Bäumen 160, im Gegensatze gegen das classische Zeitalter, noch besonders hervorgehoben werden 161; so wie der Mangel eines gehörigen Luftwechsels 155. 156. Aehnliche Erscheinungen auf der Insel Walchern und nach den Sturmfluthen im Jahr 1826 an den deutschen Nordküsten, in Barbados 158, Aegypten, in Amerika und in Asien 159, in der Umgegend von Algier, von Mantua und von Berlin, wie bei Spandau und Charlottenburg 162, und in manchen Stadttheilen Berlins selbst 163. Auch vulcanische Effluvien gehören hierher 159, und namentlich ist es der von Unerfahrenen nicht gehörig beachtete, oft sehr schnelle Wechsel der Temperatur, welcher in heissen Ländern und Jahreszeiten leicht tödtliche Fieber erzeugt 165. Tempel della Febre 165. Als Verbesserungsmittel der miasmatischen Effluvien werden Landcultur, Trockenlegung des Bodens und Bepflanzung mit (die Luft reinigenden) Bäumen und Gewächsen bezeichnet 154. 160. 163; auch schon lebhafter Menschenverkehr 155, und selbst zahlreiche Feuer auf Herden 155, wie die sogenannten Heiligenfeuer, wo die Effluvien verbrennen und zerstört werden 159, abgesehen von der grösseren Reinlichkeit und Trockenheit, welche an stärker bewohnten Orten zu herrschen pflegt 155. 156. 157 und von anderen zweckmässigen Vorkehrungen, welche in dieser Be-

ziehung zu treffen sind, 157. 160. 163. Die Gegend der pontinischen Sümpfe jetzt 161, verglichen mit der Zeit des Alterthums, wo 33 Städte an dieser Stelle ‚blüheten und diese Ebene die Kornkammer Italiens war 154. Chemische Untersuchungen der Atmosphäre in solchen Gegenden wünschenswerth aber schwierig 165. Unvollkommene Versuche dieser Art von Moscati, Rigaud de L'Isle (1812) 166. Boussingault (1819, 1830) 166; von Théodor de Saussure 168, von Julia Fontenelle 169 und Brochi 170.

4) Tabelle über die Mengen wasserfreier Säure in Essigsäure, von jedem Grade der Concentration zwischen reinem Wasser, oder der wasserhaltigen Essigsäure in Vergleich mit den specifischen Gewichten dieser verschiedenen Mischungen, wobei Wasser von 59° F. als Einheit angenommen wurde; gegründet auf Versuche von Adam van der Toorn S. 171.

Geht von 0 bis 85,11 p. C. wasserfreier Essigsäure; das Maximum des spec. Gew. erscheint bei 67 bis 69 p. C. constant 1,0766 und sinkt von da ab wieder so, dass Säure mit 85,11 p. C. Essigsäure nahe dieselbe Dichtigkeit besitzt, wie solche von 37 p. C. Säuregehalt.

5) Bereitungsmethode des Baryumoxydhydrates, von Dr. Willib. Artus S. 172 — 176.

Aeltere Methoden von Hope, Vauquelin und Fourcroy, auch Pelletier 172, Bucholz 173, und von Vogel, welche auch Pfaff empfohlen hat 173. Der Verf. schmilzt salpetersauren Baryt mit Eisenfeile *ebend.* Prüfung auf Reinheit 175 und Erinnerung daran, dass der reine Baryt dem Kalke nicht nachsteht, als Prüfungsmittel auf arsenige Säure 175.

6) Ueber die Vernichtung der Zündkraft des Platinschwamms durch Schwefelwasserstoffgas, von Dr. Willib. Artus S. 176.

Solches entwickelt sich häufig aus dem käuflichen Zink; Mittel dasselbe zu erkennen.

Viertes Heft.

Farben und Färbechemie.

I. Bemerkungen über den Krapp, von Heinr. Schlumberger S. 177 — 194.

Erinnerung an frühere Erfahrungen 177. Dass der Einfluss des Klimas auf den Krapp ohne Bedeutung sei, wenn der Boden nur hinreichend kreidehaltig und die Reiser alt genug sind, wird durch neue Culturversuche bewiesen 178. Die Rolle, welche die Kreide dabei spielt, erläutert durch frühere Erfahrungen des ält. Köchlin über den Nutzen der Doppelbeizen 179, und andere hierher gehörige Be-

obachtungen 180. Neue Versuche *ebend.*, deren Resultate die früher von dem Verf. ausgesprochene Ansicht bestätigen, dass die Fixirung des Farbstoffs durch Kreide auf eine Doppelverbindung derselben mit der Thonerdebeize bezogen werden müsse 183, was durch das stöchiometrische Verhältniss bestätigt wird, in welchem man Kalk und Thonerde in solchen Zeugen vorfindet 182. Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung von Täuschungen 181. 183 *Anm.* Robiquet's Einwürfe und Widersprüche werden beseitigt; namentlich hinsichtlich der angeblichen Gefahr, welcher der französischen Industrie durch eine solche Ansicht drohe 184. Ueber die Wirkung des Alizarins und Purpurins als Färbemittel und Ablehnung eines den Fabricanten in dieser Beziehung von R. gemachten Vorwurfs 185. Die behaupteten Nachtheile kalkhaltiger beim Krappe bestätigen sich nicht 186. Angebliche Verschiedenheit zwischen Elsasser und Avignoner Krapp beim Färben ohne Kreide, und R.'s Erklärung der Wirksamkeit dieser letztern durch Neutralisation der freien Säure in der erstern Krappsorte werden geprüft 188 und entschieden verworfen 191. Auch nicht in der Unlöslichkeit des kohlensauren Kalks sei dessen Wirkung zu suchen 192; es sei keine Frage, dass der Elsasser Krapp eben so schöne und dauerhafte Farben liefere, als der Avignoner 193; Magnesiasalze seien unschädlich *ebend.*; ohne Kreide lasse sich kein dauerhaftes Türkischroth färben, mit Elsasser Krapp und R.'s Meinung, dass das Purpurin dabei vom Oel auf dem Zeuge fixirt werde, sei völlig grundlos 192. 194. Krapplacke 190. 192. Krappextracte 185. 186. 187.

II. Untersuchung einer neuen, gummiartigen, von den Herren Lefebvre Chabat et Comp. zu Paris „Leiocom" genannten Substanz, von Eduard Schwarz S. 194 — 201.

Ist geröstetes Kartoffelmehl 194. Die verschiedenen Arten der gebräuchlichsten Verdickungsmittel und deren relativer Werth wird gewürdigt, hinsichtlich ihrer Consistenz 195 und ihrer chemischen Reactionen auf Farben, Beizen und Reservagen 197. Kartoffelstärke und Weizenstärke werden verglichen in ihrem natürlichen Zustande 198, nach ihrem Verhalten beim Rösten 199, im gerösteten Zustande mit besonderer Beziehung auf ihren Werth als Ersatzmittel des Senegalgummis beim Zeugdruck 200.

Brennmaterialien.

I. Untersuchung einiger Brennmaterialien, von G. Berthier S. 202 — 231.

Methode des Verf. das Heizvermögen derselben durch Verbrennung mit Bleiglätte 202 und durch Ermittelung der relativen Mengen des dabei reducirten Bleies zu bestimmen 203. Numerischer Ausdruck dafür und Einheitsmaass 204. Versuche mit Steinkohlen

und deren Anwendung im Grossen im nicht verkohlten Zustande *ebend.* Untersuchung und Beschreibung von 6 Arten englischer 205, und von 5 anderen aus verschiedenen Gegenden 206. Von Braunkohlen werden 6 verschiedene Arten aus Frankreich, der Schweiz und Böhmen 209, andere 3 Arten aus Griechenland 212, fossiles Holz aus den Braunkohlen von Usnach 217; von Torf 3 Arten aus Frankreich und Deutschland in gleicher Weise untersucht und beschrieben 219. Ebenso Buchenholz von Niederbrunn 222, rothe 224 und schwarze Kohlen der französischen Pulverfabriken, deren Darstellung aus Faulbaumholz beschrieben wird 225, Kohle von Choisy durch Destillation erhalten 226. Meilerkohlen, Tabellarische Uebersicht der Resultate von Meilerverkohlungen bei Poulaouen 228 und aller unmerischen Ergebnisse dieser Versuche mit Holz und Holzkohlen 229. Vorzüge der Meilerverkohlung vor der durch Destillation *ebend.*, und Andeutungen, um eine noch ergiebigere Ausbeute eines noch bessern Products durch die erstere zu erhalten 230. Schwierigkeiten derselben 226. Erfahrungsmomente, auf welche die Theorie der Verkohlung überhaupt zu begründen 223. In Ammoniak und Kali unlösliche Braunkohlen 209, mehr oder weniger lösliche 211; am meisten löslich waren die griechischen 213. 216. Die ausgezogene Substanz ist eine dem Ulmin analoge Säure 213, deren Eigenschaften und chemisches Verhalten zum Theil genauer angegeben werden 215. Ein Theil davon ist fast immer an Kalk gebunden, welche Verbindung in reinem Ammoniak nicht löslich, aber durch Kali und durch Säuren zersetzt wird 213. 218. Concentrirte Schwefelsäure namentlich ist ein vortreffliches, diese organische Säure auszuziehen 216. 219. Ueber die chemische Natur des Torfs 217, und der mit jener löslichen Braunkohlensubstanz noch übereinstimmenden Torfsubstanz 218. Hindernisse, den Torf im Grossen als Brennmaterial, z. B. in Hohöfen, anzuwenden und Mittel, dieselben zu beseitigen oder doch zu beschränken 220.

II. Ueber die Anwendung der Brennmaterialien in den Hohöfen, von P. Berthier S. 231 — 252.

Ueber die Substitution unverkohlter Brennmaterialien für die verkohlten und deren Vortheile im Allgemeinen 231, erläutert durch den Vorgang in den Hohöfen 233. Versuche, welche beweisen, dass die Kohle im Niveau der Form jener Oefen wirklich keine flüchtigen Substanzen mehr enthält 234. Merkwürdig ist der beträchtliche Gehalt solcher Kohlen an kohlensaurem Kali bei ihrer innigen und anhaltenden Berührung mit reducirenden Mitteln in grossem Ueberschuss und in so hoher Temperatur 235. Verschiedene Grade der Wasserabsorption der unter verschiedenen Bedingungen gewonnenen Kohlen *ebend.* Erscheinungen im Schacht, wo besonders reducirende Gase in bedeutender, mit der Höhe jedoch abnehmender Temperatur wirksam sind 236, und Vortheile, welche die unverkohlten Brennmaterialien unter solchen Umständen gewähren müssen

237. Aubèrtot's Versuche und Vorschläge, die in grosser Menge entweichenden Gase noch fernerweit als Brennmaterial zu verwenden *ebend.*, und Einwendungen gegen einige anderweite Vorschläge in dieser Beziehung 238. Vortheile, welche der Schacht gewährt, und wie diese zu erhöhen 239. Fernerweite Vorschläge zur nutzbaren Verwendung der entweichenden Gase 240, z. B. zur Erhitzung der Gebläseluft und über die Vortheile dieser Methode und deren Theorie überhaupt 241. Theorie des Verf., welche sich auf die leichtere Aneignung des Sauerstoffs erhitzter Luft durch das Brennmaterial gründet und in Folge dessen auf Concentrirung der Verbrennung im Schmelzraum 242. Wesentliche Bedingungen zur Erzielung eines guten Gusseisens *ebend.* Erklärung der grossen Ersparniss an Brennmaterial bei Gebläse mit erhitzter Luft 243. Wie es so möglich sei, den zweckmässigsten Temperaturgrad der Luft durch Versuche zu bestimmen 244. Richtet sich nach der Natur des Brennmaterials *ebend.* Zugleich wird dadurch erklärlich, warum beim Schmelzen mit kalter Luft noch einmal so viel Coaks als Holzkohle verbraucht werden 244, das mit Coaks erhaltene Eisen aber kohlenstoffreicher ist 245. Das russische Verfahren mit mehr oder weniger comprimirter kalter Luft *ebend.*, verglichen mit dem Schmelzen durch warme Luft nach ihren Wirkungen 246. Compression der warmen Luft scheint keine Vortheile zu gewähren 247. Cabrol's neue Methode mit reducirendem Gase von hoher Temperatur und deren ungemein günstige Resultate 247. 251 werden gewürdigt 248, indess lediglich auf die Erhitzung der Luft zurückgeführt 249. 250, für welchen Zweck diese Methode allerdings, wegen Ersparniss an Brennmaterial sehr empfehlungswerth erscheine 249. Ueber die Wirkung des Wasserdampfes als Brennmaterial 250. Heizvermögen der Rochebeller Steinkohle 248. Anwendung der erhitzten Luft zu anderen metallurgischen Operationen 252.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Analyse eines krystallisirten Antimonoxychlorürs, von Malaguti S. 253 – 255.

Zwei sich wechselseitig controlirende Zerlegungsmethoden 253. 254. Resultate 254. Krystallisirtes Antimonoxychlorür mechanisch durchdrungen vom rothen Schwefelantimon 255.

2) Fermentol, eine neue vegetabilische Substanz, entdeckt von A. W. Büchner S. 255 – 256.

Ein durch Gährung erzeugtes ätherisches Oel, wie vielleicht das Weinbouquet 255, mit Aldehyd verwandt 256. Medicinische Wirkungen, die man sich davon verspricht *ebend.*

Fünftes und sechstes Heft.

Thierchemie.

I. Entomologisch-chemische Untersuchung des sogenannten Mistkäfers (Blaps obtusa Fab.), von E. G. Hornung und Dr. L. F. Bley S. 257 — 269.

A. Entomologischer 257, B. Chemischer Theil. Zerlegung a) der Hülle und b) der Eingeweide mittelst kalten 258. 261 und heissen Wassers 259, Aether 260. 261, Alkohol, Aetzammoniak, Essigsäure, Aetzkali 260. 262 und Einäscherung 263. Prüfung des Weingeistes, in welchem die Käfer aufbewahrt worden waren 264. Nähere Betrachtung der einzelnen Bestandtheile: A. Thierisches Eiweiss 265 (259 und 261), B. Osmazom 265 (259. 260. 262 und 265), C. Gelbbraunes Harz 266 (259), D. Verhärteter Eiweissstoff 266 (260), E. Ameisensäure 266 (260), F. Harnsäure 266 (259), G. Rothbraunes Harz 266 (260), H. Fettes Oel 267 (260. 261 und 264), I. Braunes Harz 267 (260 und 262), K. Brauner Farbstoff 267 (260), L. Wachsstoff 267 (260), M. Aetherisches Oel 267 (258. 261 und 265), N. Braunes Harz der Eingeweide 268 (262), O. Zimmtbraunes Harz 268 (262), P. Rothbrauner Farbstoff 268 (258 und 264), Q. Wasser 268. Zusammenstellung der Resultate 269.

II. Prüfung eines dunkelgrünen Kupfersalzes, welches sich an den zum Durchbohren der Käfer gebrauchten Nadeln von Donacien abgesetzt hatte, von Dr. L. F. Bley und E. G. Hornung S. 269 — 271.

Enthält Ameisensäure 270, und scheint aus basischem und einfachsaurem zu bestehen, oder zwischen beiden innen zu stehen 271. Enthält auch fettes Oel 270. 271.

III. Einige chemische Versuche mit dem Körper des Bandwurms (Taenia solium L. T. cucurbitina), von Dr. L. F. Bley S. 271 — 273.

Behandlung mit Alkohol 271, mit Aether, kaltem Wasser 272, mit Salzsäure und Aetzkali 273. Resultate *ebend.*

IV. Beiträge zur pathologischen Chemie, von J. C. Herberger S. 273 — 284.

I. Untersuchung eines Nasenconcrements 272. Die Resultate zeigen, dass es nur aus vertrocknetem Nasenschleime bestehet 279.

II. Untersuchung einer krankhaften Frauenmilch 279. Vorläufige Notiz über sehr ausgedehnte Untersuchungen des Verf. über die Milch der Frauen *ebend.* Allgemeine Merkmale und chemisches Verhalten beim Eindampfen, Behandlung mit Aether, Scheidung des Käsestoffes 280. 282, des Milchzuckers und bei fernerer Zerlegung 281. Milchsäure und Geruchprincip der Frauenmilch 282. Zusammenstellung der Resultate 283 und Winke für Aerzte, vorzüglich in Betreff möglicher Einwirkung eines dauernden Gebrauchs von Säuren auf die Milch der Frauen 284.

Zur technischen Phytochemie.

I. Technisch-chemische Bearbeitung des sibirischen Eisapfels, nebst Erfahrungen über dessen zweckmässigste Benutzung, von W. A. Lampadius S. 285 — 294.

Vorwort 285. I. Kurze Charakteristik des sibirischen Aepfelbaumes 285. II. Gewicht der Aepfel und ihres Saftes 286. III. Mechanische Zerlegung der Aepfel *ebend.* IV. Chemische Prüfung der verschiedenen Gemengtheile der Aepfel 287 und Fragen in dieser Beziehung, deren Lösung versucht wird 288. Ergebnisse *ebend.* Von Stärkmehl war keine Spur vorhanden, nicht einmal in den Kernen, aber fettes Oel in diesen letzteren 289. Zusammenstellung der quantitativen Ergebnisse 290. V. Ueber Benutzung dieser Aepfel zu Gährungsproducten, mit besonderer Beziehung auf die Gährungsfähigkeit der Aepfelsäure, welche sich nicht bestätigt hat 290, auf die Zweckmässigkeit eines Zusatzes von Stärkezuckersyrup, auf den Eisen grünenden Gerbestoff, und die geringe Ergiebigkeit an fettem Oel 291. VI. Gährungsversuche mit den Aepfeln: 1) Cyderbereitung *ebend.* 2) Branntweinbereitung 292 und 3) Essigbereitung 293. Kostenberechnung vorbenannter Gährungsproducte *ebend.* Einmachen dieser Aepfel mit Zucker 294.

II. Chemische Untersuchung der Aprikosenfrüchte, von Dr. L. F. Bley S. 294 — 312.

Analyse der Frucht 294 u. f. Bestimmung der Feuchtigkeit und mechanische Zerlegung 295. Ausziehung mit kaltem Wasser: α) des Markes 296; β) der Schale 297; dessgleichen mit heissem Wasser 298 und mit Aether 298. 299; dessgleichen mit Alkohol 299. Analyse mittelst Salzsäure 299. 300, und mit Aetzkali 300. Einäscherung und Zusammenstellung der quantitativen Ergebnisse dieser Analysen 301. Analyse der Schale des Kerns mittelst Alkohol, Aether, Wasser 302, und mit Aetzkali 303. Veraschung *ebend.* Ergebnisse 304. Analyse des innern Kernes: a) des Oberhäutchens; Bestimmung der Feuchtigkeit, Behandlung mit Aether 304, Alkohol, Wasser und Aetzkali 305, Veraschung und Ergebnisse 306. b) des innern Kerns mit Aether, Alkohol und Wasser 306, mittelst Aetzkali und Einäscherung 307. Quantitative Ergebnisse 308. Genauere Betrachtung der merkwürdigeren näheren Bestandtheile, als: I. aus den Früchten: A. Aetherisches Oel, B. Gummi 308, C. Schleimzucker, D. Gelber Farbstoff, E. Wachsstoff, F. Gerbstoff, G. Aepfelsäure 309, H. Citronensäure, I. Phyllochlor, K. Wasser 310; II. aus den Kernen: L. Fettes Oel, M. Krystallinischer Zucker 311, N. Gummi 312. Schluss, eine übersichtliche Zusammenstellung der Hauptergebnisse enthaltend 313.

III. Ueber das Pigment der Knoppern und Anwendung des Knoppernextractes in der Baumwollen- und Lei-

nen-Druck- und Färbekunst, von Dr. von Kurrer S. 313 — 321.

Ueber die verschiedenen Arten der Knoppern des Handels 313. Wiener Knoppernextract und dessen technische Vortheile 314. Verhalten desselben gegen chemische Agentien 315. Günstige Resultate, welche der Verf. bei technischen Versuchen damit erhalten hat 316. Art seiner Anwendung im Allgemeinen und besonders für schwarze und graue Farben 319. Knoppernextract in Verbindung mit Krapp, gewährt ganz besondere Vortheile *ebend.*, mit Campecheholz, mit gelbfärbenden Pigmenten u. s. w. 320. Anwendung zur Handfärberei *ebend.*, und in der Schafwollenfärberei 321.

Mineralogie.

I. Ueber einige zum Theil technisch wichtige und neue Mineralien Mährens, von F. K. Glocker S. 321 — 332.

1) Magneteisenerz mit Augit und Granat bei Reschwitz 322. Vorkommen *ebend.* Augit und analoge Fossilien allda 323. Granate 324. 327. Das Eisenerz 325. Vergleichung dieses Vorkommens mit dem sehr ähnlichen bei Arendal 326. Technische Winke 327.

2) Neues Vorkommen von Amianth, Bergkork und Papierasbest bei Straschkau 328. In einem der zahlreichen körnigen Kalksteinlager Mährens *ebend.* Der Amianth ist den schönsten Sorten anderer Länder gleichzusetzen 329.

3) Steinmark von Lettowitz 329. In theilweise sehr verwittertem Serpentin *ebend.* Vielleicht durch Umwandlung des Pikroliths entstanden 330.

4) Graphit und Allophan von Petrow 330. In der Nähe eines Braunsteinlagers *ebend.* Beziehung des Allophans zum Eisenoxydhydrat 331.

II. Ueber Nickelwismuthglanz, eine neue Mineralspecies, von Franz von Kobell S. 332 — 335.

Fundort und Kennzeichen 332. Verhalten 333. Quantitative Analyse 334 und deren Resultate 335.

III. Vergleichende Uebersicht der Bestandtheile und Producte der Braunkohlen von Preusslitz, Neugattersleben, Lebendorf, Aschersleben und Gutenberg, auf 1000 Theile berechnet, nach den chemischen Untersuchungen des Dr. L. F. Bley in Bernburg S. 336 — 338.

Tabelle der qualitativen und quantitativen Ergebnisse dieser, mit Rücksicht auf deren Anwendbarkeit als Heizmittel, für die Gasbeleuchtung und als Düngemittel 336, und kurze Recapitulation der Hauptergebnisse.

Miltheilungen vermischten Inhalts.

1) Von der Einwirkung der Kleesäure auf Eisenvitriol und Kupfervitriol, von A. Vogel in München S. 339–343.

Auf Eisenvitriol 339; auf Kupfervitriol 342. Schluss, welcher die Scheidung der Schwefelsäure dieser Einwirkung auf diese und einige andere Metallsalze hervorhebt, so wie das kleesaure Eisenoxyduloxyd beschreibt, und die Ergebnisse vom Glühen dieses Salzes und des kleesauren Kupferoxydes enthält 343.

2) Ueber eine Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung der Metalle unter sich, und über Arsenikwasserstoffgas, von A. Vogel in München S. 343–348.

Diese Feuererscheinung ist das Resultat der Verbrennung elekropositiver Metalle in elektronegativen 343, welche den nicht metallischen Körpern wie Schwefel und Phosphor analog sind 344. So verbrennt Zink mit Arsen 345, während Zinn und Blei damit, und andrerseits Antimon mit allen diesen drei Metallen keine Feuererscheinungen (bei Versuchen im Kleinen) wahrnehmen lassen 345. Reines Arsenwasserstoffgas und dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff analoge, wenn auch nicht vollständige Zersetzung desselben durch verschiedene Agentien 346. Schluss 347.

III. Ueber das Färben des Goldes, von J. C. Debnen in Bonn S. 348 – 352.

Versuche, welche die von Lampadius angegebene Methode, nicht ganz zweckmässig erscheinen lassen 349. Zusammensetzung des Schlaglothes, welches vorzugsweise eine schlechte Farbe behielt 350. Aeltere Verfahrungsweisen des Goldfärbens 351. Resultate ausgedehnterer Versuche, aus welchen hervorgeht, dass Chlorentwickelung zu einer guten Goldfärbung von Nöthen erscheint, dass Silber in den Goldlegirungen die schöne Färbung derselben aber gefährdet 352.

Siebentes und achtes Heft.

Miltheilungen vermischten Inhalts.

1) Betrachtungen über die Zusammensetzung der Haloidsalze und die Existenz der ihnen entsprechenden Salze der Wasserstoffsäuren, von Ludwig Schnaubert S. 353 – 364.

Verschiedene Meinungen über diesen Gegenstand, insbesondere die von Berzelius 353 und die entgegengesetzte 354. Nach der Ansicht des Verf. giebt es Basensalze und Haloidsalze 354 und die Haloidsalze sind wiederum entweder eigentliche, oder es sind Haloidsäuren 355. Aufzählung von Erfahrungen, welche zur Erläuterung der Ansicht des Verf. dienen sollen 356 und über die wasserstoffsauren Ammonsalze insbesondere 357, so wie über

die Verbindungen des Phosphorwasserstoffgases mit Wasserstoffverbindungen *ebend.*, und über die wasserstoffsauren Alkaloidsalze 358. Besondere Erfahrungen, welche für des Verf. Ansicht und für die Existenz neutraler Salze mit Wasserstoffsäuren sprechen sollen 358 u. f., hergenommen von der Einwirkung des Chlorgases auf Kaliwasser *ebend.*, von den Verbindungen des Tellurs mit Kalium, von dem Verhalten der Metalloide gegen Hydrochlorsäure und Wasserstoffsäuren überhaupt 359; ferner von dem Verhalten des Eisens gegen Hydrochlorsäure 360; von dem Verhalten des Siliciumchlorids und -fluorids gegen Wasser, so wie des Kaliumchlorids 361; von dem Verhalten des Kaliwassers gegen Natriumchlorid; von der Absorption des Sauerstoffs durch mehrere Chlorüre 362; von dem Verhalten der Kohle gegen Silbersalze und deren Auflösungen in Ammon; von dem Verhalten der Salzsäure gegen das Kalkcarbonat und des schwefelsauren Kupferoxydes zum Natriumchlorid 363, so wie des Kaliumchlorids zum Natronsulfat 364.

2) Fortgesetzte Beiträge zur nähern Kenntniss der Quellwässer des sächsischen Erzgebirges, so wie der atmosphärischen Wässer, von W. A. Lampadius (vgl. Bd. I. S. 100.) S. 365 — 382.

2) Untersuchung des Grundwassers von der Grube Alte Hoffnung, Erbstolln zu Schönborn unweit Frankenberg 363 u. f. — Natur der Gebirge nach Bericht des Freihrn. von Beust 365. a) Aeusseres Verhältniss des Wassers von Alte Hoffnung, und Prüfung auf Schwefelhydrogen 366. Gasgehalt dieses Wassers und Verhalten gegen Reagentien 367. Verhalten des gekochten Wassers 368 und quantitative Analyse 369. — 3) Untersuchung des (sogenannten) Heilbrunnens bei Grumbach, unweit Annaberg 370 u. f. Geschichtliches *ebend.* Aeusseres Verhalten des Wassers und qualitative Prüfung 371. Reagentien, welche das Wasser ganz unverändert liessen und qualitative Zerlegung 372. Gasausscheidungsversuche und allgemeine Ergebnisse 373. — 4) Meteorwasser aus der Umgegend Freibergs S. 374 u. f. Vorbemerkungen 374. a) Aeusseres Verhalten der Niederschläge 375, b) deren Gasgehalt 376, 377, c) Verhalten gegen Reagentien 377 und fixe Bestandtheile 378. Erklärungen über die chemische Constitution der Atmosphärwasser 379. Ueber den Salzgehalt der Atmosphärwasser 380 und über den Gehalt an sogenanntem Pyrrhin, welcher nur Humus der von Stürmen aufgewirbelten Ackererde zu sein scheint 380. 381. Deren Vortheile für die Vegetation 381.

3) Mikrochemische Ausmittelung metallischer Gifte, von F. Göbel S. 382 — 386. (Hierzu Taf. I. Fig. 1.)

Sichere Prüfung auf Arsen 382 mittelst arseisensauren Natrons 383, dessgleichen auf Quecksilber, Silber, Kupfer 385, Antimon, Blei,

Zinn, Zink und Kadmium 386. Bestätigung von Schweigger-Seidel 384 *Anm.*

4) Ueber das Verhalten mehrerer Oxyde, Chloride und Sulphuride gegen Kohlenoxydgas, von F. Göbel S. 386 – 388 (Hierzu Fig. 2.).

Verfahren und Apparat 386. Resultate. Vorläufige Versuche mit solchen Verbindungen von 12 verschiedenen Metallen 387, welche sämmtlich für die reducirende Wirkung des Kohlenoxydgases in höherer Temperatur, respective unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelalkohol und Phosgengas zu sprechen scheinen 388.

Organische Chemie in technischer Beziehung.

I.

Chemische Untersuchungen der jetzt im Handel vorkommenden Branntweine, hauptsächlich des Kartoffelbranntweins, auf beigemengte, der Gesundheit nachtheilige Stoffe,

angestellt von

Dr. E. Witting.

Einleitung.

Zu nachstehenden, nicht ohne Schwierigkeit angestellten Beobachtungen, gab vornehmlich eine Verfügung der königl. Regierung in Minden vom 4ten Febr. 1835 Veranlassung, worin diese hohe Behörde den Wunsch aussprach, eine vergleichende Untersuchung der verschiedenen Branntweine desfalls ausgeführt zu sehen, ob nicht bei einigen Arten desselben, hauptsächlich bei dem aus Kartoffeln erzielten Producte, unter gewissen Verhältnissen, der Gesundheit nachtheilige Beimengungen enthalten sein könnten, wenn auch im Allgemeinen angenommen werden dürfte, dass bei vollkommen reinen Producten gedachter Art wohl keine heterogene Beschaffenheit vorherrschen könne.

Es ist bekannt, dass bereits seit mehreren Jahren auch in andern Staaten die vorkommenden Arten des Branntweins, dessen Genuss vermöge seiner Wohlfeilheit so allgemein verbreitet ist, nicht selten ein Gegenstand medicinisch-policeilicher Untersuchungen geworden sind.

Die Beobachtungen vieler Aerzte wirkten hierzu veranlassend mit. — Hauptsächlich erschien im Allgemeinen den Medicinalbeamten der Kartoffelbranntwein, gegen den sich übri-

gens aus den untern Volksclassen manche Stimmen erhoben, verdächtig. Man vermuthete dieses geistige Getränk häufig mit solchen dem Organismus nachtheiligen Substanzen erfüllt, die nach anhaltendem oder übermässigem Genusse mancherlei Krankheiten, namentlich Delirium tremens, Lungensuchten, Magenverhärtungen u. s. w., zu verursachen im Stande sind, und glaubt aus Beobachtungen hinzufügen zu können, dass sich bei gleichmässiger Consumtion des Getreidebranntweins, durch letzteren weniger Krankheitsfälle äussern. Wenn es auch gewagt erscheinen dürfte, solche medicinische Beobachtungen den wirklich factischen Beweisen unbedingt anreihen zu wollen, so kann anderer Seits nicht in Abrede gestellt werden, dass sie mit Recht zu genauen chemischen Untersuchungen auffordern, da sie ein so allgemeines Interesse berühren.

Ehe die mit möglichster Sorgfalt und Berücksichtigung der neueren Erfahrungen unternommenen Versuche aufgezählt werden sollen, dürfte es passend erscheinen, zuvor die wichtigeren Facta, welche uns die Literatur der neuesten Zeit in dieser Beziehung darbietet, vorangehen zu lassen, und hiermit folgende Fragen zu verbinden:

1) Welche, der Gesundheit nachtheilige Beimengungen, hat man in neuester Zeit auf chemischem Wege mit Sicherheit im Branntwein entdecken können? Und äussern sich die verschiedenen Arten jenes geistigen Productes darin different, dass für jede Einzelne derselben nur gewisse *ihr* angehörige Beimengungen obiger Beschaffenheit anzunehmen sind, oder sind solche schädliche Substanzen ohne Unterschied in allen Arten des Branntweins zugegen?

2) Unter welchen Verhältnissen können gewisse, der Gesundheit nachtheilige Substanzen, dem geistigen Producte beigemengt sein, oder vielmehr sich mit diesem erzeugen?

Dieser letzteren Frage, welche deshalb besonders wichtig ist, da sie uns über gewisse Manipulationen, die bei der Branntweinbrennerei ihre Anwendung finden, nähere Auskunft ertheilen muss, reihet sich endlich:

3) ein Abschnitt an, der die Resultate selbst angestellter Versuche, in Betreff der vorbemerkten Fragen durchgeführt, enthalten soll.

I. Abschnitt.

1. Welche, der Gesundheit nachtheilige Beimengungen hat man in neuester Zeit auf chemischem Wege mit Sicherheit im Branntwein entdecken können?

Die Fortschritte, deren sich in der neuesten Periode das Gebiet der Phyto-Chemie erfreute, trugen bedeutend zur Lösung vorbemerkter Aufgabe bei. Man prüfte besonders die Erscheinungen, welche sich bei dem Gährungsprocesse (und zunächst hier bei der weinigen Gährung) solcher dazu qualificablen Substanzen vegetabilischer Natur zeigten, genauer, und ermittelte dadurch ein mehr sicheres Factum, unter welchem sich ausser Alkohol, noch andere Nebenproducte zu bilden vermögen.

Thaer, Hermbstädt, Chaptal brachen schon früher diese Bahn. Es würde hier zu umfassend und nicht dem Zwecke entsprechend sein, die besondern Verdienste, welche sich diese verewigten Männer zunächst für den Betrieb der Brennereien erworben, erwähnen zu wollen, nur sei es erlaubt zu bemerken, dass dieselben schon auf gewisse fremdartige Stoffe im Branntwein aufmerksam machten, welche durch einen nicht kunstgerecht geleiteten Gährungs- und Destillationsprocess demselben beigemengt sind, und nachtheilige Einwirkung auf den thierischen Organismus überhaupt auszuüben vermögen. Wir werden weiter unten bei der unter 3. aufgestellten Frage auf einige factische Beweise der Art zurückkommen.

Die Erfahrung hat in der neuesten Zeit hinlänglich gelehrt, dass solche schädliche Substanzen allerdings gegenwärtig sind, und es nicht selten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, sie ohne besonderen Kostenaufwand aus jenem geistigen Producte zu entfernen.

Das sogenannte *Fuselöl* verdient zuerst eine besondere Betrachtung. Man erkannte früherhin dessen Natur nicht so genau, und bezeichnete im Allgemeinen den „empyreumatischen Zustand“ eines Branntweins als fuselig, ohne zu beachten, dass durch jene Beschaffenheit auch noch andere Bestandtheile mit zugegen sein können. — Berzelius, Lüdersdorff, Pelletier, Göbel, Hünefeld, Brandes u. s. w. haben sich neuerdings mit diesen Untersuchungen beschäftigt, und zugleich die Identität des Fuselöls ausser Zweifel gesetzt.

Das Fuselöl ist demnächst als ein Product, sich bei dem Destillationsprocesse bildend, zu betrachten. Die Pflanzensamen enthalten ausser den bekannteren Bestandtheilen, wohin Stärkemehl, Gummi, Eiweissstoff, Kleber, Zuckerstoff (der Art des Vegetabils nach in der Menge variirend) zu zählen sind, unter abweichenden Verhältnissen ein fettes und ätherisches Oel, wobei ersteres vornehmlich im Keime, letzteres in der Hülse enthalten ist. Im Weizen sind letztere Bestandtheile in geringerer Menge als in andern Samen der Cerealien enthalten, da hier das Verhältniss des Korns im Maximum zum Keime und zur Hülse steht, dieses jedoch beim Roggen u. s. w. nicht der Fall ist. Aus eben diesem Grunde liefert auch der Weizen den reinsten Branntwein.

Das fette Getreideöl ist zunächst Ursache der Bildung des Fuselöls, und zwar wird diese besonders durch eine erhöhete Temperatur, welche die Siedhitze des Wassers — mithin + 80° R. übersteigt, bedingt. — Das fette Oel theilt übrigens durchaus nicht die Eigenschaften des brenzlichen Fuselöls, eben so wie auch das ätherische Oel weder unangenehm schmeckt noch riecht. — Wird das fette Oel möglichst entfernt, so wird sich natürlich auch weniger Fuselöl erzeugen, und so finden wir es bestätigt, dass der aus dem Malze angefertigte Branntwein bei Weitem reiner ist, als solcher aus rohem Getreide dargestellte, indem durch das Malzen sich der Keim, als Hülle jenes fetten Oeles, verändert und sodann fortgeschafft wird.

Indem nun nach richtigen Beobachtungen gedachter Chemiker sich das fette Oel vornehmlich erst bei einer Temperatur, welche die Siedhitze des Wassers übersteigt, zu zersetzen vermag, so geht daraus hervor, dass die Bildung des *Fuselöls* im höhern Grade nur dann Statt finden kann, wenn die Maische bei dem Luttern anbrennt, also aus einem schlecht dirigirten Destillationsprocesse, wie denn auch in der That erwiesen ist, dass bei dem Abtreiben des Spiritus durch Dämpfe, eine solche Erscheinung weniger Statt findet.

Die Kartoffeln enthalten neben Stärkemehl, Eiweissstoff, Gummi u. s. w. (bei mangelndem Klebergehalt, weshalb sie auch an und für sich nicht zur Gährung geschickt sind, sondern hierzu eines besondern Zusatzes bedürfen) nur wenig fet-

tes Oel, und dieses ist vornehmlich in der Schale enthalten. Das sich bildende Fuselöl muss daher bei dem Kartoffelbranntwein in geringerer Menge, als im Getreidebranntwein, enthalten sein. Versuche haben sogar gelehrt, dass man aus geschälten Kartoffeln einen fuselfreien Branntwein erhalten hat (Vergl. Kastner's Archiv Bd. 15 und Bd. 17. Lüdersdorff). Es verdient wohl keiner besondern Bemerkung, dass Kartoffelmaische, durch Dämpfe (im Wasserbade) erhitzt, ebenfalls bedeutend weniger Fuselöl entwickeln wird, wie auch Brandes Beobachtungen gelehrt haben.

Da die Kartoffeln nie für sich, sondern unter Zusatz von Getreide gebrannt werden, so ist auch die Bildung des Fuselöls zum Theil von der Gegenwart des Letzteren zu abstrahiren. Wir würden daher in dieser Beziehung, bei vorbemerkten schädlichen Eigenschaften des Fuselöls, kein reines Resultat für den einen oder den andern Zusatz erhalten, da unsere Kartoffelbrennereien sich Beider bedienen, und dann wohl hieraus zu schliessen sein dürfte, dass der grössere Gehalt an Fuselöl dem Zusatze des Getreides beigemessen werden müsste, wenn nicht anders dem Fuselöl der Kartoffeln heroischere Eigenschaften als demjenigen der Getreidearten beigeschrieben werden sollen, wie man unlängst behauptet hatte.

Das Fuselöl kann als ein Gemisch eines brenzlich fetten und ätherischen Oeles (flüchtiger Beschaffenheit) betrachtet werden. Es sondert sich im concentrirten Zustande, entweder in der Vorlage, oder in andern mit dieser communicirenden Apparaten ab und nimmt noch gewisse Substanzen auf; es ist von grünlichem oder braunem Ansehen und ausgezeichnet starkem Fuselgeruch. Göbel, Lüdersdorff, (Schweigger's Journal der Chemie Bd. 3. S. 225; Erdmann's Journal Bd. 12 u. s. w.) machten darauf aufmerksam, dass jene Substanz sehr leicht metallische Oxyde des Destillationsapparats aufnehme, und hier hauptsächlich bedeutende Antheile des Kupferoxydes enthalten könne, welche sodann dem Destillate mitgetheilt werden. Der fettartige Theil bewirkt dieses besonders, während das beigemengte ätherische Oel den eigenthümlichen Fuselgeruch besitzt. Ferner haben Versuche gelehrt, dass die Bildung des Fuselöls hauptsächlich von der Destillation der Maische in kupfernen Geräthschaften abhängig ist, auch dieses Me-

tall einen entschiedenen Einfluss auf die Umänderung des fetten Getreideöls ausübt, da aus gläsernen Apparaten ein völlig reines Product erzielt werden kann.

Dieses Fuselöl ist, wie oben gesagt, mit gewissen nachtheiligen Eigenschaften für die Gesundheit begabt. Brandes hat darüber eine Reihe von Beobachtungen bekannt gemacht (Vgl. Lippisches Magazin u. s. w.). Es erregt Schwindel, Erbrechen, Betäubung im höhern Grade, selbst noch in geringeren Gaben genossen, und bei kleineren Thieren sehr bald die Symptome, welche sonst narkotischen Mitteln eigen sind. — Alkalische Substanzen werden als ein Gegenmittel in Vorschlag gebracht, wogegen es in Verbindung mit Alkohol die schädlichen Wirkungen beibehält.

Das *Fuselöl* des Kartoffelbranntweins wird nun nach Pelletier's Versuchen als besonders schädlich geschildert. Dieser Chemiker bemerkt, dass schon das Einathmen des Dunstes, wie auch ein Tropfen auf die Zunge gebracht, Neigung zum Erbrechen, Schwindel und Betäubung hervorzubringen vermöge, und kleinere Thiere unter Convulsionen davon getödtet werden können. Diese Versuche sind anderweitig bestätigt worden.

Es wird zunächst von Interesse sein zu bemerken, in wiefern das Fuselöl durch chemische Hülfsmittel in den Arten des Branntweins zu entdecken ist. — Im Allgemeinen können wir annehmen, dass hier, charakteristischer wie Reagentien, Geruch und Geschmack entscheiden müssen. Göbel hat hierüber Versuche angestellt, und glaubt sogar gewisse Unterscheidungsmerkmale im Vergleich eines mit Kartoffel oder Getreidefuselöls imprägnirten Branntweins, aufgefunden zu haben.

Das Fuselöl der Kartoffeln sei nämlich einer Saponification mit Aetzalkalien fähig, aus welcher Verbindung demnächst dasselbe wieder getrennt werden könne. Man setzt zu etwa 4 Loth des fraglichen Branntweins 6 Gran Aetzkali unter Umschütteln, und verdunstet die Flüssigkeit im Porcellanschälchen bis zu anderthalb Quentchen. Der Rückstand wird sodann im Gläschen mit einer gleichen Quantität verdünnter Schwefelsäure durch abermaliges Umschütteln vermengt, und bei dem Oeffnen des Gefässes tritt der specifike Geruch des Fuselöls zum Vorschein. Hierüber habe ich eine Reihe von Beobachtungen angestellt, die weiter unten im 3ten Abschnitt aufgezählt sind

(Vergl. ausserdem Chemie der Rechtspflege oder polizeilich-gerichtliche Chemie von Hünefeld S. 566. 567.) und über deren Resultate ich mich dort ausspreche.

Wie oben bemerkt, entscheidet der Geruch schon sehr für die Anwesenheit des Fuselöls in den verschiedenen Arten des Branntweins, und des daraus erzielten Spiritus. Man setzt etwas davon in ein mit warmem Wasser verschenes Glas und mengt Beides durch einander. Der specifike Geruch wird nun prävalirend hervortreten, während er früher mehr verdeckt war. Auch im offenen Gefässe, einige Zeit der atmosphärischen Luft ausgesetzt, tritt bei solchem Branntwein der Fuselgeruch mehr hervor (Vergl. Schubarth „Elemente der technischen Chemie" B. III. S. 541). Hierüber selbst angestellte Beobachtungen, namentlich auch, ob ein Unterschied zwischen Getreide- und Kartoffelbranntwein obwaltet, sind weiter unten verzeichnet. — Vogel und Kastner machten die Erfahrung, dass ein mit Fuselöl imprägnirter Branntwein (welcher auch noch ätherisches Oel enthalten kann) sich durch etwas salpetersaures Silberoxyd im Sonnenlicht auffallend röthet, während reiner Branntwein unverändert bleibt. Diese Eigenschaft kann jedoch auch andern organischen Körpern zugeschrieben werden, und so dürfte dieser Versuch nicht entscheidend, aber wohl im Allgemeinen für die Gegenwart organischer Beimengungen bestätigend sein. Ich habe darüber weiter unten gleichfalls eigene Erfahrungen mitgetheilt.

Die *Blausäure*, welche man neuerdings häufig gewissen Arten des Branntweins beigemengt glaubte, soll einen zweiten Gegenstand unserer Betrachtungen ausmachen. Der Umstand, dass verschiedene Regierungen Untersuchungen des Branntweins auf Blausäuregehalt anstellen liessen, wenn gleich die Gegenwart derselben nicht immer mit gehöriger Evidenz erwiesen werden konnte, erregte dessenungeachtet im Publicum einen gewissen Verdacht, der namentlich gegen den Kartoffelbranntwein gerichtet war. Berücksichtigen wir zuerst gewisse Andeutungen über die mögliche Gegenwart oder Abwesenheit dieser Beimengung, so liesse sich darüber u. a. Nachfolgendes bemerken:

Berzelius (s. dessen Lehrbuch der Chemie III. S. 967.) sagt: „Wird der Branntwein aus Kartoffeln gewonnen, die zu

verderben angefangen haben, so schwärzt sich bei der Destillation die Blase inwendig, und der Branntwein enthält einen eigenen flüchtigen Stoff, welcher, wenn man an erwärmten Branntwein riecht, Auge und Nase reizt, und gerade wie eine Auflösung von Cyangas in Alkohol riecht. Solcher Branntwein berauscht stärker und bewirkt bei den Berauschten mehr Wildheit, die sich nachher mehr oder weniger übel befinden." Hünefeld (a. a. O. S. 566) bemerkt, wie das Delirium tremens nur vom Kartoffelbranntwein entstehen, und dieser am Entschiedensten die Neigung zum Selbstmorde veranlassen soll. Es wird hierbei jedoch nicht erwähnt, welche schädliche Beimengungen wohl gegenwärtig sein könnten. Dahingegen führt gedachter Chemiker S. 425 — 426 Nachfolgendes an: „Ob die Blausäure, wie Hermbstädt behauptet, in den erfrorenen Kartoffeln sich vorfindet, ist zweifelhaft. Es findet wohl zuweilen Statt, dass der Kartoffelbranntwein über Kirschkerne abgezogen wird, um ihm einen angenehmen Geruch und Geschmack zu geben, dann enthält er natürlich Spuren von Blausäure, ob aber auch ohnediess in diesem Spirituosum zuweilen Blausäure, möge sie nun Educt oder Product sein, die zuweilen sehr *auffallend nachtheilige Wirkungen* bedinge, ist noch sehr fraglich, so oft es auch in diesem Puncte (oft sehr oberflächlich) behauptet wird. Göbel bei seinen Versuchen, die verschiedenen Spirituosa auf ihre Abstammung zu prüfen, konnte keine Blausäure darin finden; auch ich habe vergeblich danach gesucht u. s. w." Sodann fügt Hünefeld hinzu: „Es ist mir für jetzt wahrscheinlicher, dass die schädliche Wirkung des Kartoffelbranntweins von dem Fuselöl, vielleicht auch vom Gehalt an Solanin und einem unbekannten Stoffe abhängig ist; wenigstens ist erwiesen, dass mancher nachtheilig gewirkt habende Kartoffelbranntwein keine Blausäure enthielt."

Sodann fügt Hünefeld Belege hinzu (a. a. O. S. 431), dass man den Branntwein, um in ihm den Fuselgeschmack zu verstecken, zuweilen über einer reichlichen Menge von zerquetschten Kirschkernen destillirt, und sodann die Schädlichkeit des Destillates unter gewissen Verhältnissen gesteigert werden könnte, wie dieses wohl bei mehreren Liqueuren der Fall ist.

Aus diesen von Hünefeld gelieferten Beobachtungen u. s. w. geht hervor, dass von ihm die nicht bestrittene Schäd-

lichkeit des Kartoffelbranntweins, insofern demselben nicht blausäurehaltige Körper zugesetzt wurden, jener giftigen Substanz nicht zugeschrieben werden könne, jedoch Fuselöl und ähnliche Producte dafür in Anspruch genommen werden müssten, während Berzelius schon eine mögliche Gegenwart des Cyans bei *verdorbenen Kartoffeln* einräumt.

Die Gegenwart der Blausäure im Branntwein überhaupt hat man auch eines Theils daher leiten wollen, dass bei der Destillation desselben über Kohlen (thierische Kohlen), Spuren davon durch Letztere dem Destillate mitgetheilt werden könnten.

Schubarth (a. a. O. Theil III. S. 541) bemerkt, dass bei Kartoffeln, die im Frühjahr zu *keimen* begannen, sich hier mitunter eine eigene Schärfe erzeugt, die besonders im Vorlaufe des Branntweins befindlich ist, und dem Destillate nachtheilige Eigenschaften verleihet. Das Innere des Destillationsapparats wird sogar davon angegriffen. Diese Beobachtungen werden übrigens noch täglich von den Landwirthen gemacht; eben so wie in Fäulniss begriffene Kartoffeln das oben von Berzelius angeführte Resultat liefern. Es möchte überhaupt weniger der Keim derselben, als die bei dem Hervortreten desselben beginnende Veränderung die Ursache der nachtheiligen Eigenschaften sein.

Es dürfte hier zugleich der Ort sein, die Methoden der Auffindung der Blausäure in solchen Flüssigkeiten zu erwähnen, zumal ich mich in meinen weiter unten aufgestellten Untersuchungen darauf bezogen habe. Folgende Methoden verdienen unbezweifelt den Vorzug:

1) Versetzt man die zu prüfende Flüssigkeit (Branntwein) mit etwas caustischem Kali und fügt nun tropfenweise von einer Lösung des schwefelsauren Eisenoxyd-Oxyduls (reinen Eisenvitriols, der im gelösten Zustande einige Zeit der Luft ausgesetzt gewesen) oder Eisenchlorid-Chlorürs, unter Umrühren hinzu. Die Flüssigkeit erscheint dann meistens bräunlich gefärbt, wird jedoch, sobald etwas Salzsäure hinzugefügt ward, aufgehellt, und die eigenthümliche blaue Färbung des gebildeten Berlinerblaues tritt hervor, wenn Blausäure zugegen war.

2) Hat man das salpetersaure Silberoxyd (zur Bildung von Cyansilber) empfohlen. Die von Duflos (Kastner's Archiv

XIV. 88) empfohlene Methode besteht darin, dass man eine wässrige Lösung des salpetersauren Silberoxydes mit Aetzammoniakflüssigkeit versetzt, und nun dieses Reagens zu der blausäurehaltigen Flüssigkeit hinzutröpfelt. Es wird hierbei das ursprünglich gebildete Cyansilber (blausaure Silber), durch Ammoniak gelöst, tritt jedoch in Form eines weissen Niederschlages hervor, sobald etwas reine Salpetersäure bis zur geringen Prävalenz hinzugefügt wird. Dieser Zusatz von Ammoniak zeigt sich in den meisten Fällen energischer, als blosses salpetersaures Silberoxyd.

3) Besteht die von Lassaigne empfohlene Methode darin, dass man dem Fluidum etwas caustisches Kali hinzusetzt, und hierauf vorsichtig tropfenweise unter Umrühren eine Lösung vom schwefelsauren Kupferoxyd, wodurch ein Niederschlag von Cyankupfer (blausaurem Kupfer) entsteht, der durch etwas Salzsäure (zweckmässiger Essigsäure nach Berzelius) wiederum aufgelöst wird. Noch $^1/_{20000}$ Blausäure wird hiernach angedeutet.

Bei Anwendung vorgedachter Methoden hat man jedoch noch manche Vorsichtsmaassregeln zu beobachten.

Hauptsächlich muss darauf geachtet werden, die zu untersuchende Flüssigkeit möglichst zu condensiren, um die Reaction deutlicher erfolgen zu lassen und wirkliche Niederschläge zu erhalten. Ich habe daher bei nachstehenden Versuchen den zweifachen Weg eingeschlagen, unmittelbar die Reagentien hinzuzusetzen, wie auch den Branntwein im gläsernen Destillationsapparate zu condensiren, und sowohl den Rückstand als das spirituösere Destillat zu untersuchen. Dadurch, dass die mit den Reagentien imprägnirte Flüssigkeit im Destillationsapparate erwärmt und zur partiellen Verflüchtigung geführt wird, tritt auch die Färbung oder der Niederschlag deutlicher hervor.

Bei der Anwendung des Silbersalzes zur Ermittelung der Blausäure, bemerkt Berzelius, wie hier in der Beurtheilung die äusserste Vorsicht gefordert werde, indem nicht selten Verbindungen organischer Stoffe mit Silberoxyd entstehen können, die in verdünnter Salpetersäure lösbar sind und man dieserhalb *zuvor* sich durch die erste Methode von der Gegenwart der Blausäure vergewissern müsse.

Metallische Beimengungen sind mit grosser Sicherheit im Branntwein zu entdecken, und gewiss häufiger, als wir vermuthen. Zum Theil hängt ihre Gegenwart von der Construction der Destillationsapparate, aber auch wohl von den Mitteln ab, die man zur Reinigung des Branntweins, und namentlich zur Entfernung der fuseligen und empyreumatischen Theile benutzte. In letzterer Beziehung waltet sodann ein Missgriff bei der Destillation ob.

Das *Kupfer* verdient zunächst eine Beachtung, da Geräthschaften dieses Metalles die Gebräuchlichsten sind. — Bereits bei dem Fuselöle ist bemerkt, dass die Bildung desselben aus dem fetten Oele u. s. w. sogar durch Einfluss des Kupfers oder vielmehr seines Oxydes erfolgen kann, wie auch Lüdersdorff im Fuselöle Kupferoxyd vorgefunden hat, das durch jenes Bildungsmittel dem Destillate selbst mitgetheilt werden kann. Auch andere Metalle, Blei und Zinn, äussern, wiewohl minder, diese Eigenschaft.

Kupfer kann sich aber auch schon im Branntwein gegenwärtig finden, wenn die Destillation der Maische zu tumultuarisch betrieben ward, und nebenbei die kupfernen Röhren so wie Kühlgeräthschaften, nicht rein gehalten wurden. Es sondert sich in letzteren Apparaten in diesem Fall unter Einwirkung der Luft kohlensaures Kupferoxyd ab, welches von überdestillirter Essigsäure aufgenommen und dem Destillate beigemengt wird. Berzelius (dessen Chemie III. S. 976) bemerkt, dass der Branntwein *nicht selten* kupferhaltig ist, wenn die Kühlgeräthschaften nicht rein gehalten werden. Ist der Kupfergehalt nicht sehr gross, so scheidet er sich mit dem Fuselöl ab, und bildet eine pulverförmige, oder flockige, schmierige, schmuziggrüne Masse, die sich theilweise auf ein wollenes Seihtuch absetzt u. s. w. In wiefern meine obigen Beobachtungen, dass sich essigsaures Kupferoxyd bilden kann, gegründet sind, erklärt auch Hünefeld in dessen „polizeilich-gerichtlicher Chemie“ S. 336 u. s. w. durch hinreichende Gründe.

Die schädlichen Folgen beim Genusse eines solchen kupferhaltigen Productes sind allgemein bekannt.

Die Ermittelung dieses Metalles ist durchaus nicht mit Schwierigkeiten verknüpft. Geringe Quantitäten desselben werden entdeckt, wenn:

1) zu einer gewissen Menge (etwa 4 Loth) so lange ätzender Ammoniakliquor hinzugefügt und damit vermengt wird, bis sich letzterer durch den hervorstechenden penetranten Geruch ausweist (zu obiger Menge vielleicht $1\frac{1}{2}$ — 2 Quentchen). Im Fall Kupfertheile vorhanden waren, nimmt die Flüssigkeit eine mehr oder weniger intensiv blaue Färbung an, indem sich eine im Wasser lösliche Verbindung des Kupfers mit Ammoniak erzeugt.

2) Eine polirte Messerklinge mit dem fraglichen Branntwein in Berührung gesetzt, wird nach mehreren Stunden, im Fall Kupfer vorhanden war, jenes Metall auf der Oberfläche als eine braune Rinde absondern.

3) Erzeugt etwas blausaures Eisenkali (Kaliumeisencyanür) dem Destillate zugesetzt, eine bräunliche Färbung, wenn jenes Metall auch nur spurweise gegenwärtig sein sollte.

In wie fern die von mir untersuchten Arten des Branntweins Kupfer enthielten, wird weiter unten bemerkt werden.

Blei, und zunächst essigsaures Bleioxyd, könnte sich dann wohl im Branntwein gegenwärtig finden, wenn zur Reinigung desselben Bleizucker und Schwefelsäure benutzt wurden, um durch den sich bildenden verdünnten Essigäther den Fuselgeruch zu unterdrücken. Man erkennt die Gegenwart dieses Metalls schon dadurch, dass einige Tropfen von Hahnemann's Weinprobe oder geschwefelter Ammoniakliquor der, mit etwas Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit hinzugesetzt, in letzterer eine bräunliche Färbung oder Niederschlag bilden.

Zink könnte unter ähnlichen Verhältnissen wie Kupfer gegenwärtig sein, wenn die Abkühlungsgeräthe u. s. w. aus diesem Metall (oder Messing) gearbeitet wären, und sich essigsaures Zinkoxyd oder Letzteres mit Fuselöl verbunden, bildete. Ist dieses Metall für sich (ohne Kupfer- und Bleioxyd) gegenwärtig, so bewirkt etwas Schwefelwasserstoffwasser hinzugesetzt, einen ungefärbten Niederschlag, welcher vor dem Löthrohre auf Kohlen geglühet, sich in Zinkmetall umwandelt.

Zinn ist am unschädlichsten, und da es nur von stärkeren Säuren aufgenommen wird, weniger im Branntwein enthalten. Lüdersdorff fand es jedoch auch im Fuselöl gegenwärtig. Durch Behandlung desselben mit Salzsäure wird Zinn dadurch in der Lösung angedeutet, dass einige Tropfen

von Goldlösung (Goldchlorid) hier eine purpurrothe Färbung veranlassen.

Nach Aufzählung oben gedachter, im Branntwein sich unter gewissen Verhältnissen vorfindender Beimengungen, würden wir in Betracht der (von andern Chemikern) darüber angestellten Beobachtungen, aus letzteren den Schluss ziehen können, wie „die Blausäure und die metallischen Beimengungen, mit Hülfe der chemischen Reaction am Sichersten zu ermitteln sein dürften.

In Beziehung der Bemerkung: „Ob sich die verschiedenen Arten des Branntweins darin different äussern, dass man für jede Einzelne derselben gewisse, ihr angehörige Beimengungen anzunehmen berechtigt sein könne," dient zur Beantwortung, dass dieses nur dann der Fall ist, wenn verschiedene organische Producte, die sich schon a priori durch besondere heterogene Bestandtheile auszeichneten, zur Fabrication des Branntweins benutzt wurden.

So ist es bekannt, dass gewisse Drupaceen, Beeren, dazu geschickt sind. Die reifen Pflaumen mit ihren zerquetschten Kernen, dann die Wacholderbeeren, werden nebst anderweitigem Zusatz zur weinigen Gährung benutzt. Solchen Spirituosen ist nach der Destillation auch mancher flüchtige Bestandtheil mit beigemischt, und der Pflaumenbranntwein enthält mehr oder minder einen Gehalt an Blausäure (aus den Kernen), so wie das ätherische Wacholderöl den Wacholderbranntwein (*Steinhäger* u. s. w.) charakterisirt. Ich habe Gelegenheit gehabt, Zwetschenbranntwein zu untersuchen, und in der Regel auf eine leichte Weise Spuren von Blausäure darin auffinden können, eben so wie dieses bei mehreren (aus bittern Mandeln u. s. w. angefertigten) Liqueuren der Fall ist. Dieses sind aber besondere und längst bekannte Fälle, die sich auch weniger auf das technische Leben beziehen, wie dieses andern Theils mit dem Getreide und Kartoffelbranntwein der Fall ist. Hier dürfte bei einem, mit einiger Sorgfalt angefertigten Producte wohl kaum ein Unterschied obwalten, wie ich weiter unten zu beweisen bemüht sein werde, wenn nicht der Kartoffelbranntwein aus wirklich verdorbenen Knollen u. s. w. angefertigt wird.

Hier namhaft zu machen sind die Versuche, die man neuerdings über das „Solanin der Kartoffeln," so auch in Be-

treff der schädlichen Wirkungen der unreifen und der *keimenden* Kartoffeln angestellt hat.

Dr. Otto (Journal für praktische Chemie von Erdmann und Schweigger-Seidel Bd. 1. S. 58) bemerkt in letzterer Beziehung Folgendes:

„Im Herzogthum Braunschweig hat man seit den letzteren fünf Jahren allgemeiner angefangen, Branntwein aus Kartoffeln zu brennen, und den erhaltenen Spühlicht zur Fütterung und zum Mästen des Rindviehes benutzt. Von dieser Zeit an haben einige der bedeutendsten Brenner an dem Mastvieh eine Krankheit bemerkt, die ihnen früher gänzlich fremd war. Im Monat Juni bekommen diese Thiere mehr oder minder angeschwollene Füsse, bei deren Berühren sie Schmerzen äussern, das Haar sträubt sich, bei einigen zeigen sich die Beine bis an den Leib stark geröthet und heiss, bei andern noch Bläschen auf der Haut, die eine gelbliche ätzende Flüssigkeit enthalten, nach und nach aufbrechen und eine Borke bilden. Die Gliedmassen sind schwer beweglich, und die Thiere können sich nur mit Mühe niederlegen und aufstehen, in der Gegend der Klauen am Saume sind Geschwüre vorhanden, die sich oft vergrössern, dass man befürchten muss, die Klauen werden sich lostrennen. Die Thiere haben heftige Schmerzen, lassen vom Futter ab, zeigen heftiges Fieber, anfangs entzündlicher Natur, später auf den höchsten Grad der Schwäche deutend. Wenn auch anfangs der Mist noch regelmässig abging, so stellt sich doch nach einigen Tagen ein stinkender schmerzhafter Durchfall ein, und die Thiere werden so matt, dass sie beständig mit ausgestreckten Gliedmassen liegen, und dass alle Bemühung sie aufzuheben, vergeblich ist. Die Schleimhäute des Maules und der Nase bekommen eine sehr blasse Farbe, aus dem Maule fliesst ein zäher Speichel und die Bindehaut der Augen sondert eine Menge Schleim ab, der bald übelriechend wird. Durch das beständige Liegen bilden sich bisweilen brandige Flecken an dem Rücken und an den oberen Partien der Schenkel aus. Diess sind die Sypmtome der Krankheit, welche, wenn nicht das Futter gewechselt wird, und entzündungswidrige und darmausleerende Arzneimittel angewendet werden, mit dem Tode der Thiere enden kann. Die Section zweier solcher Thiere, welche geschlachtet wurden, um die Haut zu retten, zeigte

Ergiessung einer wässrigen gelben Flüssigkeit zwischen Haut und Muskeln, gänzlichen Fettmangel und blasse Farbe der Muskeln. Der Cadaver verweste sehr schnell.

Bemerkenswerth ist noch, dass die Milchkühe bei Weitem weniger als die Ochsen von dieser Krankheit afficirt werden u. s. w. Doch ist noch zu bemerken, dass diese Krankheit des Viehes sich gewöhnlich im Juni einstellt; vom September aber anfangend und den Winter hindurch, nämlich zur Zeit, wo man frische und noch nicht gekeimte Kartoffeln zum Branntweinbrennen benutzt, hört man durchaus Nichts davon, es war also ganz natürlich, dass man die Krankheitsursache von einer Veränderung ableitete, welche die Kartoffeln beim Keimungsprocesse erleiden." (Vergl. auch Buchner's Repertoir 58. Bd. S. 3.) Buchner (a. a. O.) hat eine Reihe von Versuchen über das Solanin der Kartoffeln bekannt gemacht. Dr. Otto hatte es aus den Kartoffelkeimen, deren er eine beträchtliche Menge der Untersuchung unterwarf, dargestellt, so wie es von andern Chemikern, Desfosses, Liebig u. s. w., ebenfalls aus den Beeren von Solanum nigrum, Dulcamara u. s. w. abgeschieden war. Wir entnehmen aus allen diesen Versuchen die Hauptresultate, insofern letztere für diesen Bericht in Betracht kommen. Hiernach würde das giftig wirkende Solanin:

1) bei den gewöhnlichen Kartoffeln (*Solanum tuberosum*) besonders in den Keimen, Blättern, Stengeln und Früchten enthalten sein, dahingegen:

2) die Wurzelknollen (der gesunden und nicht im Keimen begriffenen Kartoffeln) dasselbe nur in einer sehr geringen Menge enthalten. Letztere können schon für die Gesundheit nicht nachtheilig wirken, da gewöhnlich die Kartoffeln durch das Abbrühen den Gehalt an Solanin verlieren.

3) Ist das Solanin in den Keimen der Kartoffeln in reichhaltiger Menge zugegen, und die Erfahrung hat gelehrt, dass, im Fall solche Keime mit zur Branntweinbrennerei benutzt werden, die hieraus gebildete Schlempe dem Mastvieh in jeder Beziehung schädlich ist, indem diese zugleich Entzündung und schmerzhafte Geschwulst hervorbringt, und nicht selten tödtliche Sypmtome dadurch erzeugt werden.

II. Abschnitt.

2. Unter welchen Verhältnissen können gewisse, der Gesundheit nachtheilige Substanzen dem (gewöhnlichen) Branntwein beigemengt sein, oder sich mit diesem erzeugen?

Es soll hier weniger ein Augenmerk auf die „Liqueurfabrication," als auf diejenige der oben genannten Branntweine gerichtet werden, und zwar ob sich bei deren Anfertigung wohl auf eine ungewöhnliche Art schädliche Beimengungen mit erzeugen können, die, vermöge ihrer flüchtigen Eigenschaften, dem „Spiritus" beigesellt werden.

Das *Fuselöl* spielt hier eine bedeutende Rolle, so wie dessen schädlicher Einfluss auf die Gesundheit bekannt ist. Die Beobachtungen der neuen Chemiker (Göbel, Brandes u. a.) stimmen darin überein, dass es sich, vornehmlich bei einem nicht kunstgerecht dirigirten Feuersgrade der Destillation, durch die Zerlegung des fetten Oeles, sowohl im Getreide als auch in Kartoffeln bildet (vergl. oben), und jene Production dann durch Zersetzung des fetten Oeles, bei einer, die Siedhitze des Wassers übersteigenden Temperatur Statt findet. Zugleich lehrt aber auch die Erfahrung, dass sich geringe Antheile vom Fuselöl schon bei einer niederern Temperatur zu erzeugen vermögen, wie man dieses namentlich bei dem Kartoffelbranntwein gefunden haben will, — dessen Anfertigung schon an vielen Orten mit Hülfe der Dampfheizungen geschieht.

Im folgenden 3ten Abschnitte habe ich eine Reihe von Untersuchungen, die ich mit den Schalen der Kartoffeln, so wie deren Keimen anstellte, beschrieben, und ich möchte aus den erhaltenen Resultaten den Schluss ziehen, dass man diesen Substanzen in der Brennerei eine grössere Aufmerksamkeit widmen muss, wie bisher geschah, da bei einer Temperatur unter der Siedhitze des Wassers, durch die Behandlung mit Letzterem, einige verdächtige Producte aus Jenen gebildet werden. Ich stimme übrigens auch hier mit dem Urtheile verschiedener Chemiker, dessen Haupttendenz im vorhergehenden Abschnitte entwickelt ward, überein, und werde weiter unten die näheren Resultate aufzählen.

Der *Gährungsprocess* kommt, im Fall derselbe mangelhaft durchgeführt war, hier nicht in besonderen Betracht, sobald nur von schädlichen Beimengungen die Rede ist. Waren die Ge-

treidearten oder Kartoffeln unverdorben, oder hatte man keine Zusätze gewählt, die durch den Gährungsact sich zu obigem Nachtheil verändern konnten, so bietet derselbe auch keine besondern Erscheinungen dar, als nur die Verwandlung der gegohrenen Maische in Essigsäure, welche letztere (als unschädlich) dem Destillate beigemengt ist, wenn die Erhitzung des Inhalts der Blase zu tumultuarisch geschah, oder die Destillation zu lange fortgesetzt wurde. Nur dann könnte jene Säure schädlich werden, wenn sie Kupferoxyd aus den Abkühlungsröhren löste, und dem Producte zuführte.

Ich habe den Rückstand der Maische, die Schlempe, einer anhaltenden Destillation, sowohl in gläsernen, durch Sand gleichmässig erwärmten, als auch in kupfernen Apparaten bei offenem Feuer unterworfen, um zu beobachten, welche Producte auf die eine oder andere Art erhalten werden können. — Im ersteren Fall entwickelte sich ein Essigsäure enthaltendes Fluidum, dem zuletzt noch ein anderes mit etwas Fuselöl versehenes folgte, welches bei der Kartoffelschlempe einen besonders durchdringenden Geruch besass, und Spuren eines fettartigen Oeles enthielt, das bei der Getreideschlempe erst späterhin erschien. Sehr different waren hingegen noch diejenigen Producte, die sich zuletzt durch Einfluss des offenen Feuers zeigten. Zuerst ward gleichfalls bei beiden Arten der Schlempe Essigsäure überdestillirt, sodann erschien eine nach Fuselöl und empyreumatischen Theilen riechende Flüssigkeit, der bei einem förmlichen Anbrennen des Inhalts vom kupfernen Apparate, ein gelbliches, mit brenzlichem Oel versehenes, Fluidum folgte, hauptsächlich sichtbar bei der Getreideschlempe.

Ich unternahm besonders diese Untersuchung, um zu ermitteln, ob jene solchergestalt zersetzten Körper Blausäure zu erzeugen vermöchten, und ferner hieraus den Schluss zu ziehen, in wiefern sich dieselbe wohl dem Branntwein beigesellen könne?

Ich muss gestehen, dass es mir nicht möglich war, in diesen Destillationsproducten Blausäure nachzuweisen (Vergl. Abschnitt III.), und daher jene wohl schwerlich als ein Product der Entmischung dieser Pflanzenkörper hervorgehet.

Das *Fuselöl*, die empyreumatischen Theile, welche unter gewissen Verhältnissen Kupferoxyd mit aufzunehmen vermögen,

kommen daher (und zwar als Folge eines zu tumultuarisch betriebenen Destillationsprocesses) besonders in Betracht, wenn Getreide und gesunde Kartoffeln zur Brennerei benutzt wurden.

In wiefern sich verdorbene und keimende Kartoffeln in dieser Beziehung verhalten, habe ich im folgenden Abschnitt aus einander gesetzt.

III. Abschnitt.

Zusammenstellung eigener Beobachtungen in Betreff der Untersuchungen verschiedener Arten des Branntweins auf schädliche Beimengungen.

Diese von mir selbst angestellten Versuche lasse ich mit Bezugnahme auf den I. und II. Abschnitt folgen, und werde nach deren Beschreibung die Hauptresultate zusammenstellen.

Zu meinen Versuchen benutzte ich, mit geringen Ausnahmen, fast sämmtliche geistige Producte der Brennereien hiesiger Umgegend, und ebensowohl den Kartoffel- als Getreidebranntwein, und, um sicher zu gehen, dass ich wirklich die gewünschten Arten erhalten möchte, begab ich mich an Ort und Stelle, und bekam dadurch zugleich Gelegenheit, die Einrichtung eines jeden Apparates und die Methode der Fabrication kennen zu lernen. Meine Untersuchungen betrafen acht verschiedene Arten des Branntweins, wovon die Hälfte dem aus reinem Getreide fabricirten Branntwein zuzuschreiben sind. Nicht nur allein ward das fertige Product der Untersuchung unterworfen, sondern ich richtete zugleich meine Aufmerksamkeit auf den Lutter und auf die Schlempe. Einige Brennereien zeichnen sich dadurch vor Andern aus, dass die Destillation der Maische nicht mit freiem Feuer, sondern vermittelst Dämpfe geschieht.

Untersuchung des fertigen Branntweins.

I. Aus Kartoffeln und Getreide angefertigt.

A. Gegenwart des Fuselöls.

Der Geruch und Geschmack eines solchen Branntweins, im Fall derselbe durch Dämpfe überdestillirt worden, zeichnete sich jeden Falls vortheilhaft vor andern Arten, welche auf gewöhnliche Weise bereitet wurden, aus. Dessenungeachtet charakterisirt sich ein, nicht mit chemischen Hülfsmitteln gereinigter Kar-

toffelbranntwein, also dass eine wirkliche Zerstörung des Fuselöls nicht Statt fand, in der Regel noch dadurch, dass bei einer Verseifung mit Aetzkalilauge, Verdunstung der Flüssigkeit bis etwa auf $^1/_{12}$ seines Volumens herab, unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (zur Uebersättigung des Kaligehaltes) nach dem Erwärmen, ein eigenthümlicher (meistens durchdringender) Fuselgeruch entwickelt wird.

Diese Erscheinung zeigt sich besonders bei dem zuletzt übergehenden Destillate des Kartoffelbranntweins, ein Umstand, der andrerseits mit der Bildung des Fuselöls übereinstimmt. Wiederholte Versuche in Betreff der Reinigung des Kartoffelbranntweins mit Chlorkalk und Schwefelsäure, zeigten sich dahin übereinstimmend, dass durch das frei werdende Chlor das empyreumatische Oel vollkommen zersetzt ward, und der früher vorherrschende Geruch und Geschmack verschwand, jedoch meistens ein Chlorgeruch vorherrschend blieb, der erst durch andere Hülfsmittel verbannt werden konnte (weiter unten).

Es ist erwiesen, dass schon geringe Mengen des Fuselöls im Kartoffelbranntwein den specifiken Geruch und Geschmack herbeizuführen vermögend sind, so wie auch davon eine unangenehme Einwirkung auf den Organismus hergeleitet werden kann.

Die mit Hülfe der oben gedachten Silbersolutionen angestellten Untersuchungen belehrten mich, dass sich in Betreff der Ermittelung des Fuselöls durch salpetersaures Silberoxyd, so wie auch durch die Ammoniakalsilberverbindung, beide darin übereinstimmend zeigten, durch eine den Verhältnissen nach schneller oder etwas später erfolgende braune Färbung (besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichts) die Gegenwart des Fuselöls anzudeuten. Doch ist diese Probe nicht sicher, indem auch andere organische Beimengungen, wie z. B. ätherische Oele, ähnliche Erscheinungen hervorbringen. Eben so äussert sich ein mit Getreidefuselöl imprägnirter Branntwein damit übereinstimmend. Am sichersten bleibt noch immer der Weg, den Branntwein mit Aetzkalilauge zu vermengen, wie oben bemerkt, zu verdunsten, hierauf mit Schwefelsäure zu übersättigen und zu erwärmen, wobei der stechende penetrante Geruch entwickelt wird. Im gläsernen Destillationsapparate kann eine solche fuselölhaltige Flüssigkeit sehr concentrirt werden, und

dieses Destillat in geringen Gaben genossen, erregt Ekel und eine Eingenommenheit des Kopfes, die bei stärkeren Dosen gewiss noch vermehrt wird.

Wurde ein solches Destillat mit genannten Silberverbindungen (zu wenigen Tropfen der Lösungen) versetzt, so äusserte sich bald eine Färbung. Wenn jedoch jenes Fluidum vor dem Zusatze der Einwirkung des Chlors ausgesetzt ward, so zeigte sich die oben gedachte Farbe nicht, und es trat dafür nur eine *opalisirende*, den Gesetzen der chemischen Reaction folgende Färbung ein. Natürlich wird durch längere Einwirkung des Sonnenlichts auch später eine solche Farbe ins Dunkle übergehen, indem gebildetes Chlorsilber durch das Licht zersetzt wird, und man hat daher besonders darauf zu achten, ob die bräunliche Färbung auch schnell erfolgt.

Ein mit fusligen Theilen imprägnirter Branntwein lässt Erstere mehr hervortreten, sobald derselbe erwärmt, oder mit etwas heissem Wasser vermengt wird. Durch kaltes Wasser geschieht dieses in weit geringerem Verhältnisse.

B. Versuche zur Ermittelung der Blausäure.

Es wurde hier eine umfassende Reihe von Untersuchungen, nach oben bemerkten Methoden, bei allen Arten des Kartoffelbranntweins angestellt, und letzterer dazu noch besonders vorbereitet, da es gewiss ist, dass sich im gewöhnlichen Zustande Spuren von Blausäure nur schwierig darin ermitteln lassen.

Zwei Arten des Kartoffelbranntweins schienen mir Anfangs dadurch verdächtig, dass dieselben, nachdem sie (laut oben bemerkter Methode) zuvor mit etwas Kalilauge und Eisensolution behandelt waren, bei dem Zusatze von Salzsäure ein Fluidum von grünlich blauer Färbung hinterliessen. Diese Flüssigkeit wurde jedoch nach einigen Tagen, dem Sonnenlichte exponirt, völlig entfärbt, und lagerte keinen Niederschlag ab, so lange noch freie Salzsäure zugegen war. Wurde das Fluidum erhitzt, so sonderte sich bei einer Abwesenheit jener, gelbes Eisenoxyd ab. Um die Gegenwart der Blausäure evident nachzuweisen, ist es, wie oben erwähnt, nothwendig, einen wirklichen Niederschlag von Berlinerblau zu erhalten, der sich auch bei verdünnten blausäurehaltigen Flüssigkeiten nach angegebener Reaction binnen längerer Zeit zeigt. Die Flüssigkeit wird

dabei hell, und das fein suspendirte Berlinerblau trennt sich in Form eines grünlichblauen Niederschlags ab. Bei grösserem Blausäuregehalt (in der Art) erscheint natürlich der Niederschlag schneller und intensiver. Um sicherer zu gehen, wurde eine grössere Menge des fraglichen Branntweins einer wiederholten Destillation unterworfen, und das zuerst übergehende Fluidum mit möglichster Sorgfalt auf Blausäure geprüft, aber auch hier kein Niederschlag von Berlinerblau erhalten. Die bemerkte grünlichblaue Färbung, die sich bei dem zuerst übergehenden Destillate äusserte, dürfte nur gewissen, empyreumatischen Theilen zugeschrieben werden, indem nach einer Behandlung des Branntweins mit Chlor, keine Reaction dieser Art mehr Statt fand.

Vielleicht hat man sich hin und wieder durch obige Erscheinungen verleiten lassen, Spuren von Blausäure im Kartoffelbranntwein u. s. w. anzunehmen, ohne dass jedoch wirklich factische Belege dazu vorhanden waren. Auch die übrigen Methoden zur Entdeckung der Blausäure liessen durchaus keine Gegenwart derselben weder im gewöhnlichen Branntwein, noch im cohobirten Destillat u. s. w. wahrnehmen.

Anmerkung. Ich rede hier nur von dem Branntwein, wie er sich gerade für meine Untersuchungen vorfand, der wie ich Ursache zu glauben habe, von gesunden Kartoffeln angefertigt war. In wie fern sich z. B. Kartoffelkeime erwiesen, habe ich weiter unten in einem Anhange, woselbst auch über das Verhalten der Schalen jener Knollen die Rede sein wird, aus einander gesetzt.

C. Versuche zur Entdeckung metallischer Theile.

Ich kann hier nur mit wenigen Worten erwähnen, dass alle mit den Branntweinarten vorgenommenen Untersuchungen, die Abwesenheit „metallischer Gemengtheile“ erwiesen.

Einige Beobachtungen wurden so angestellt, solche das Fuselöl im concentrirten Zustande enthaltende Flüssigkeiten einige Zeit im kupfernen Destillationsapparate zu erwärmen, und mit diesem in Berührung zu lassen. Hier sonderte sich an der Oberfläche der Flüssigkeit (den Seitenwänden) am Metall kohlensaures Kupferoxyd ab, dass auch durch eine grössere Menge des Oeles gelöst werden konnte. Beimengungen dieses Metal-

les möchten daher besonders dann Statt finden, wenn die Abkühlungsröhren nicht gehörig rein gehalten werden (Vergl. w. obige Bemerkungen anderer Chemiker).

Eben so bildet sich jenes Oxyd, wenn freie Essigsäure enthaltende Schlempe in solchen Apparaten erhitzt wird und darin erkaltet, so auch wenn durch anhaltende Destillation derselben die Essigsäure aus den Abkühlungsröhren Kupferoxyd mit aufnimmt.

Die Methoden der Untersuchung sind bereits oben beschrieben.

II. Untersuchung des Getreidebranntweins.

A. Gegenwart des Fuselöls.

Der Geruch und Geschmack äussert sich ähnlich wie bei dem Kartoffelbranntwein, und ist hauptsächlich bei solchem Producte, das nicht durch Dämpfe überdestillirt ward, wahrzunehmen.

Bereits oben sind die Gründe angegeben, weshalb sich aus dem Getreide mehr Fuselöl als aus den Kartoffeln entwickeln kann, indem jenes mehr vom fetten Oel enthält. Jedoch möchte ich aus meinen Beobachtungen (Vergl. auch Hünefeld, Göbel a. a. O.) schliessen, dass das Fuselöl der Kartoffeln schon in einer weit geringeren Menge dem Kartoffelbranntwein unangenehme Eigenschaften ertheilt, wie dieses Gegentheils mit einer gleichen Quantität Getreidefuselöl nicht der Fall sein dürfte.

Die von mir untersuchten Arten des gewöhnlichen Getreidebranntweins zeigten mehr oder minder einen Gehalt an Fuselöl, und ähnliche Reaction mit den Silberoxydlösungen, als die vorigen. Ich halte, wie oben bemerkt, diese Prüfung für unsicher, jedoch glaube ich einen Unterschied bei der Behandlung mit Aetzkaliflüssigkeit und Schwefelsäure darin wahrgenommen zu haben, dass das Kartoffelfuselöl bei gleichen Verhältnissen wie das Getreidefuselöl penetranter hervortritt.

In den Brennereien, welche mir den Kartoffelbranntwein lieferten, war grösstentheils die Erwärmung der Maische mit Dämpfen eingeführt, dahingegen dieses in jenen, aus denen ich den Getreidebranntwein bezog, nicht der Fall war. Verglich man daher beide Arten dem Geruch nach, so zeigte sich wohl ein Uebergewicht des Fuselöls bei dem Getreidebranntwein, der

erst bei dem Ersteren durch Vermengung mit heissem Wasser oder durch Reaction mit Kali und Schwefelsäure u. s. w. stärker hervortrat. Ist übrigens der Kartoffelbranntwein auf gewöhnlichem Wege bereitet, so zeigt sich der Fuselgeruch sehr auffallend, und besonders ist dieses der Fall, wenn die Maische einer tumultuarischen Destillation unterworfen wird (Vergl. weiter unten).

B. Versuche zur Ermittelung der Blausäure.

Meine Beobachtungen bestätigten gleichfalls eine vollkommene Abwesenheit der Blausäure im Getreidebranntwein, und ich muss bemerken, dass auch hier bei einer Art des untersuchten Productes eine ähnliche Färbung wie bei dem vorigen durch Anwendung der Eisensolutionen u. s. w. eintrat, die jedoch keinem Gehalte an Blausäure zugeschrieben werden konnte. Die Anwendung des Silbersalzes zur Ermittelung der Cyanverbindungen ist, insofern man nur die Niederschläge, ohne sie näher zu prüfen, in Betracht ziehen will, unsicher, indem das Silberoxyd sehr bald solche mit organischen Theilen gefärbte Präcipitate bildet, und bei der Blausäure das erzeugte Cyansilber farblos erscheint.

C. Versuche zur Ermittelung metallischer Theile.

Es wurden hier ähnliche Resultate wie bei dem Kartoffelbranntwein erhalten. Die in dieser Zeit untersuchten Arten des Branntweins verriethen keine Spur metallischer Beimengungen.

Dahingegen hat sich bei einer andern Gelegenheit einige Mal Getreidebranntwein etwas *kupferhaltig* erwiesen, als Folge der Unreinlichkeiten im Destillationsapparate. Die grössere Menge des fetten, mithin auch des Fuselöls, in den Cerealien dürfte leichter wie bei den Kartoffeln solche Beimengungen herbei führen.

Ich habe einige grün gefärbte Liqueure, die im Verdacht standen, gelöstes Kupfer zu enthalten, untersucht, jedoch Nichts davon angetroffen. Die gewöhnliche Färbung derselben geschieht durch Indigsolution und Curcuma (auch Safraninfusion), und jene Substanzen machen auch die Anwendung des schwe-

felsauren Kupferoxydes mit Grünharz unnöthig, im Fall diese noch vorkommen sollte.

Untersuchung des Lutters beider Arten Branntweine.

Es wurde hier auf die nämliche Weise wie vorher eine Reihe von Untersuchungen angestellt, und dazu ein Lutter von 11 bis 13° Tralles benutzt.

Der fuselartige Geruch und Geschmack zeigt sich hier prädominirender wie bei den alkoholreicheren Branntweinen, indem die wässrigen Theile das Fuselöl mehr hervorheben. Uebrigens waltet hier ein ähnliches Verhältniss wie bei dem Branntwein ob.

Die Reaction mit den Silbersalzen zeigte sich eben so im Lutter aus dem Getreide, wie bei dem aus Kartoffeln angefertigten, und hauptsächlich dann, wenn Lutter der Destillation unterworfen, und das zuerst übergehende Destillat geprüft ward.

Obgleich sich das Fuselöl erst gegen Ende der Destillation in der Maische zu bilden scheint, indem eine anhaltende und stärkere Feuerung zur Zersetzung des fetten Oeles erforderlich ist, so wird es, fertig gebildet, vermöge seiner flüchtigen Eigenschaften, hauptsächlich in den ersteren Producten der Destillation gegenwärtig sein.

Blausäure habe ich in den Proben des Lutters ebenfalls nicht ermitteln können. Einige Mal trat die oben bemerkte grünlichblaue Färbung nach der Behandlung mit Kali, Eisensalzen und Salzsäure ein, jedoch verschwand dieselbe bald im Sonnenlichte, ohne irgend einen Niederschlag zu hinterlassen.

Essigsäure zeigte sich bei einigen Arten des Getreidelutters, wiewohl nur in geringer Menge zugegen.

Untersuchung der Schlempe oder des Spühlichts.

Bereits oben sind Resultate dieser Untersuchungen aufgeführt worden.

Letztere gingen dahin aus, dass die einzelnen Arten der Schlempe, welche sämmtlich Antheile freier Säure verriethen, der Destillation unterworfen wurden. Producte dieser Behandlung waren zunächst ein Phlegma, schwach an Spiritus, sodann zeigte sich Wasser und zuletzt bei der Destillation der flüssigen Masse im Sandbade ein Essigsäure haltiges Flui-

dum nebst geringem Antheile vom Fuselöl. Ward die Destillation im freien Feuer (d. h. im kupfernen Destillirapparat) unternommen, so folgte jenen Producten, bei einer wirklich theilweisen Entmischung des Inhalts, eine stark empyreumatisch riechende dunkle Flüssigkeit, und zuletzt ein dicklicheres Oel. Die Untersuchung aller gedachten Flüssigkeiten ward mit Sorgfalt auf Blausäure angestellt, jedoch weder bei der einen noch der andern Art der Schlempe irgend eine Spur von jener Cyanverbindung aufgefunden. Dieser Umstand lässt daher schliessen, dass sich für die angezeigten Fälle, durch Erschöpfung und Entmischung jenes Inhalts des Destillationsapparats, durchaus keine Blausäure bildete, und diese Production mithin auch nicht bei der gewöhnlichen Destillation des Branntweins angenommen werden darf, wenn nicht anders vegetabilische Substanzen vorhanden waren, die schon Blausäure enthielten. In wiefern sich nun Schlempe aus Kartoffeln bereitet, durch den Gehalt an Solanin und sonstigen Bestandtheilen auszeichnet, geht aus den nachfolgenden Versuchen hervor.

Untersuchung der Kartoffelschalen und Kartoffelkeime.

1) Der Kartoffelschalen.

Funfzehn Pfund Schalen von frischen und gesunden Kartoffeln wurden gehörig abgewaschen, und im zerkleinerten Zustande, mit sechs Unzen mässig starker Salzsäure und einer gleichen Quantität Alkohol, nebst 15 Pfund Wasser im gläsernen Destillationsapprate durch das Sandbad mässig erhitzt. Die Destillation ward so lange fortgesetzt, bis etwa 24 Unzen der Flüssigkeit übergegangen waren.

Dieses Fluidum war trübe und hatte auf der Oberfläche Flocken eines fettartigen Oeles abgeschieden. Geruch und Geschmack derselben war widerlich, ersterer etwas die Geruchsnerven afficirend, während sich letzterer durch einen Ekel und Kratzen im Schlunde bekundete, wenn einige Theelöffel voll davon verschluckt wurden. Das fette Oel bewirkte dieses gleichfalls schon bei einer sehr geringen Gabe genossen. Ein Theil der, durch das Filtrum von Letzterem befreiten Flüssigkeit, wurde zuvörderst mit etwas Aetzkaliflüssigkeit übersättigt und hierauf mehrere Tropfen der Eisenoxydoxydullösung hinzugefügt, und sodann diess bräunlich gefärbte Fluidum mit etwas

Salzsäure übersättigt. Die Flüssigkeit wurde vollkommen wasserhell und zeigte durchaus keine Spuren von Blausäure an. Auch die übrigen Prüfungen mit dem Kupfersalze, salpetersaurem Ammoniakalsilber u. s. w., bei einem andern Theile des Destillates, verriethen die Abwesenheit derselben. Mit letzterem Reagens trat hingegen nach einiger Zeit eine bedeutende dunkle Färbung ein.

Diess fettartige Oel ward für sich in einer gebogenen Glasröhre der Flamme einer Spirituslampe ausgesetzt. Schon bei dem ersten Erhitzen entwickelte sich ein (brenzlicher) fuselartiger Geruch, der unverkennbar mit dem gewöhnlichen Fuselgeruch des Kartoffelbranntweins viel Aehnlichkeit hatte.

Im Weingeiste zeigte sich jene Substanz löslich. Sobald diese Flüssigkeit mit concentrirter Aetzkalilauge behandelt wurde, verschwand der Geruch zum grössten Theil, und trat von Neuem hervor, wenn das Fluidum mit Schwefelsäure übersättigt und erhitzt wurde, eine Erscheinung, die sich auch bei dem fuselartigen Branntwein zeigt.

Bei der Behandlung mit Chlor verschwand der Geruch sogleich, indem eine Zersetzung Statt findet.

Der Rückstand des Destillates war bräunlich gefärbt und besass ebenfalls einen specifiken Geruch. Er wurde abfiltrirt und mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch sich ein Niederschlag zeigte, der besondern Untersuchungen unterworfen ward.

Bemerkung. Die Resultate sind hier so weit mitgetheilt, als sie für obigen Gegenstand Interesse haben. Die nähere Ermittelung der Eigenschaften des Niederschlags, in welchem die Gegenwart von etwas Solanin, verbunden mit andern Gemengtheilen, dargethan ward, gehört nicht hierher. Es sei nur noch zu erwähnen, wie das Solanin ein nicht durch die Siedhitze des Wassers zu verflüchtigender Körper sei, der erst bei einer weit erhöheteren Temperatur zerlegt wird, mithin nicht im Branntwein selbst, sondern nur in der Schlempe gegenwärtig angenommen werden kann.

2) Der Kartoffelkeime.

Die Kartoffelkeime zeigten sich in der Regel geruchlos, so wie auch durch den Geschmack nichts Prävalirendes ermittelt

werden konnte. Sie wurden einer ähnlichen Untersuchung wie die Vorigen unterworfen.

Hierbei ist zu bemerken, wie das Destillat mit einem eigenthümlichen Geruch begabt war, jedoch auch noch eine bedeutende Schärfe besass, die von einem flüchtigen Stoff abgeleitet werden dürfte. Etwas davon genossen, erregte dieses Destillat Ekel und Uebelbefinden. Eine fettartige Substanz wurde aber bei der völlig klaren überdestillirten Flüssigkeit nicht wahrgenommen.

Blausäure fand sich in keiner Beziehung zugegen.

Der Rückstand des Destillats wurde gleichfalls näher untersucht und nach Entfernung der extractiven Theile, Behandlung mit Ammoniak u. s. w., die Gegenwart von Solanin darin nachgewiesen, und zwar in grösserer Menge, als bei den Vorigen.

Diesen Untersuchungen, welche in rein chemischer Beziehung, besonders was die Eigenschaften des Solanins betrifft, noch fortgesetzt werden sollen, reihen sich andere an, von denen ich nur übersichtlich die Hauptresultate mittheilen will.

So wurden bereits in Verderbniss übergegangene ungeschälte Kartoffeln auf oben gedachtem Wege untersucht. Sie enthielten durchaus keine Blausäure, jedoch war das Destillat mit einer eigenthümlichen Schärfe und dem oben genannten höchst penetranten Geruch begabt, wobei sich auch wiederum die fettartige Substanz in Flocken ausschied.

Dahingegen zeigten sich geschälte Kartoffeln auffallend verschieden. Das Destillat entwickelte nur einen schwachen Geruch, war völlig wasserhell und frei von Schärfe, so wie auch durchaus keine Spuren von Blausäure darin angetroffen wurden. Der Rückstand des Destillats gab mit Ammoniak u. s. w. einen sehr geringen Niederschlag, dessen Untersuchung noch nicht beendigt ist.

Zusammenstellung der Resultate obiger Abhandlung.

Aus obigen Untersuchungen würde als Schlussfolge zu entnehmen sein:

1) Dass sowohl der gewöhnliche Kartoffel- als Getreidebranntwein (im Fall derselbe nicht durch Chlor gereinigt war)

mehr oder minder mit Fuselöl imprägnirt ist, das ihm unangenehme Eigenschaften ertheilen kann.

2) Findet sich im Kartoffelbranntwein neben dem Fuselöl dann noch eine eigenthümlich flüchtig scharfe Substanz zugegen, wenn keimende Kartoffeln, so wie in Verderbniss übergehende Knollen, zur Brennerei benutzt wurden.

3) Aeussert sich das Fuselöl im Kartoffelbranntwein von penetranteren Eigenschaften als dasjenige im Getreidebranntwein. Seine Existenz wird durch die Einrichtung einer Dampfheizung der zu destillirenden Maische, bedeutend verringert.

4) Aus geschälten gesunden Kartoffeln wird dagegen ein bedeutend reineres Product erzielt. Es würde daher bei der Kartoffelbrennerei möglichst die Schale von der breiartigen Masse zu entfernen sein, da die Schale hauptsächlich ein fettes Oel enthält, aus dem bei erhöheten Wärmegraden durch eine Zersetzung Fuselöl gebildet wird.

5) Wird sowohl das Fuselöl als auch die empyreumatisch-scharfe Substanz, die sich aus den verdorbenen Kartoffeln bei gedachter Behandlung entwickelt, völlig durch Chlor zerstört. Ebenso das Fuselöl im Getreidebranntwein. Man bewerkstelligt diese Reinigung am zweckmässigsten, wenn guter Chlorkalk mit der geistigen Flüssigkeit vermengt und hierauf verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt wird. (Etwa für ein grosses Fass 4 Loth Chlorkalk und 1½ Loth Schwefelsäure vorher durch successives Vermengen mit 6 Loth kaltem Wasser verdünnt.) Der Chlorgeruch kann dem Branntwein durch thierische Kohle entzogen werden, indem letztere auf ein Seihetuch im Trichter, durch welchen das übergehende Destillat in die Fässer abfliesst, gelegt wird. Man wechselt öfterer mit neuen Portionen Kohle, die ausserdem durch starkes Erhitzen wiederum zu benutzen sind.

6) Ist weder im *gewöhnlichen* Getreide- noch Kartoffelbranntwein Blausäure vorhanden. Dieses ist nur dann der Fall, wenn blausäurehaltige Substanzen (bei gewissen Liqueuren u. s. w.) hinzugesetzt wurden. Auch bildet sich bei einer zu starken Erhitzung beider Arten Maische keine Blausäure.

7) Kupferoxyd kann durch Fuselöl und Essigsäure aus den kupfernen Abkühlungsgeräthen aufgenommen, und in geringer Menge dem Destillate beigemengt werden.

8) Kartoffelschlempe dürfte sich hauptsächlich dann nachtheilig für das Vieh zeigen, wenn keimende Kartoffeln benutzt wurden, indem sodann zugleich der Gehalt an Solanin steigt.

9) Die leichte Saponification des Kartoffelfuselöls mit Aetzkali beweist zugleich den Nutzen, der durch Zusatz von Seifensiederlauge zur Maische dem Destillate zugeführt wird.

10) Dürfte endlich eine gewisse Schädlichkeit des Kartoffelbranntweins nur dann angenommen werden, wenn verdorbene oder keimende Knollen (laut 2) angewendet wurden, wobei, allen Erfahrungen nach, (laut 8) auch die Schlempe nachtheilige Eigenschaften erhält. In keinem Falle ist aber im Destillate selbst weder Solanin noch Blausäure zugegen.

II.

Einige Versuche mit dem Hopfenextract,

von

J. B. Trommsdorff.

Echter guter Hopfen ist die Würze des Bieres, und ohne denselben lässt sich kein gutes Bier darstellen. Mag auch das Malz noch so kunstmässig zubereitet, und von der vortrefflichsten Beschaffenheit sein, mag auch bei der Brauerei noch so zweckmässig verfahren und die Gährung noch so gut geleitet sein, immer wird das Getränk nicht den Namen eines guten Bieres verdienen, wenn dazu ein alter verlegener Hopfen, oder eine geringe, magere, lupulinarme Sorte, oder wohl gar ein Surrogat für den Hopfen gebraucht wurde.

Bekanntlich geräth guter Hopfen nicht alle Jahre, und wechselt daher sehr im Preise. Bewahrt man ihn aber länger als Ein Jahr auf, so verliert er viel von seiner Güte. Ich setzte mir daher die Aufgabe, aus dem Hopfen die wirksamen Theile auszuziehen, und vermuthete, dass, wenn man diese in Extractform aufbewahren könnte, dann viel gewonnen sein würde. Gut bereitete Extracte halten sich Jahre lang unverändert. In guten Hopfenjahren würde man dann sich Hopfenextract im Voraus bereiten können, um den Mangel des Hopfens zu ersetzen, wenn die Hopfenernte missräth.

Herr Treitschke hatte die Güte, mich bei meinen Versuchen zu unterstützen und die ihm überlieferten, von mir be-

reiteten Hopfenextracte in seiner Brauerei gleichförmig zu prüfen. Ob nun, leider, das Resultat nicht günstig ausgefallen ist, so halte ich es doch nicht für überflüssig es mitzutheilen, um Andern ähnliche Versuche zu ersparen. Zu allen Versuchen war einerlei Sorte des besten böhmischen Hopfens angewendet worden, den ich ebenfalls der Güte des Herrn Treitschke verdanke.

Ein Pfund Hopfen wurde mit 4 Quart kaltem Wasser übergossen, öfters durchgearbeitet, und nach 12 Stunden ausgepresst. Die trübe Flüssigkeit wurde im Wasserbade bis zur Honigdicke abgedunstet. Das erhaltene Extract schmeckte sehr kräftig und bitter und betrug an Gewicht 6 Loth.

Auf den ausgepressten Hopfen wurden abermals 2 Quart siedendes Wasser gegossen, und nach 24 Stunden das Infusum ausgepresst und im Wasserbade verdunstet. Es lieferte noch 1 Loth eines bitter schmeckenden Extractes, das jedoch weniger aromatisch war.

Der wieder ausgepresste Hopfen ward noch einmal mit 1½ Quart Wasser auf gleiche Weise behandelt, und gab ebenfalls noch ein Loth sehr dunkles, aber weniger bitter und gar nicht aromatisch schmeckendes Extract.

Sämmtliche Extracte wurden nun zusammen gemischt, und Herrn Treitschke übergeben. Ein Pfund des besten böhmischen Hopfens hatte also auf diese Art ¼ Pfund Extract geliefert.

Zu einer Quantität Malzauszug (Würze), die ein Pfund des besten Hopfens erfordert haben würde, wurde das oben beschriebene Extract im aufgelösten Zustande gesetzt, und auf bekannte Art verfahren. Das Resultat war allerdings ein trinkbares Bier, dessen Geschmack aber dem, mit der entsprechenden Hopfenmenge unmittelbar ausgekochten bei weitem nachstand, auch weit süsser und hopfenärmer schmeckte, ungefähr wie ein Bier, das mit einem geringen Zusatz alten Hopfens war bereitet worden. Auch klärte es sich schwieriger.

Ferner wurde ein Pfund desselben böhmischen Hopfens in einer verschlossenen Destillirgeräthschaft eine Stunde lang ausgekocht. Das Destillat roch stark nach Hopfen, auch schwammen darauf einige Tropfen ätherisches Hopfenöl. Der Rückstand in dem Destillirgefäss wurde durch Leinwand geseiht,

und ausgepresst, dann aber das Decoct ebenfalls im Wasserbade zur steifen Honigdicke evaporirt. Es lieferte ein reichliches Viertelpfund Hopfenextract.

Herr Treitschke verwendete dasselbe auf die vorige Art. Das erhaltene Bier schmeckte etwas bitterer als das vorige — allein der Geschmack war ebenfalls nicht angenehm, und in Vergleichung mit demselben Biere, wozu der Hopfen in Substanz war angewandt worden, stand es sehr zurück.

Endlich zog ich in der Real'schen Presse ein Pfund desselben Hopfens mit kaltem Wasser aus, und liess das Extract ebenfalls wieder im Wasserbade verdunsten. Das erhaltene Extract wog 7½ Loth, und schmeckte sehr angenehm aromatisch bitter. Als es aber im aufgelösten Zustande zum Biere verwendet wurde, lieferte es doch ebenfalls ein geringes, wenig nach Hopfen schmeckendes Bier.

Hätte man die doppelte Quantität Hopfenextract angewandt, so würde man wohl allerdings stärker gehopfte Biere erhalten haben, aber dennoch würde der Geschmack derselben nicht die Lieblichkeit der Biere besessen haben, welche die Biere des Herrn Treitschke bei der Anwendung des Hopfens in Substanz besitzen.

Wie geht es aber wohl zu, dass das Hopfenextract, welches besonders bereitet wird, anders wirkt, als wenn der Hopfen unmittelbar ausgekocht verwendet wird? — Ich glaube, es rührt davon her, dass der Hopfenauszug, er mag nun durch Maceration oder durch Kochen bereitet sein, während des langwierigen Abdunstens sowohl durch den Einfluss der Wärme als des Sauerstoffs der Luft alterirt, oder eine partielle Metamorphose erleidet. Es hat mir bis jetzt an Zeit gefehlt, den Gegenstand weiter zu verfolgen, aber so viel ergiebt sich wenigstens schon jetzt, dass das Hopfenextract nie den frischen Hopfen in Substanz ersetzen kann. Uebrigens ist auch die Darstellung eines haltbaren Hopfenextractes eine langweilige und wegen des Aufwandes an Feuermaterial kostspielige Sache.

Metalloxyde und Salze.

I.

Ueber die Reihenfolge der Oxyde hinsichtlich ihrer Verwandtschaft zu den Säuren, und die Anwendungen, die sich daraus ergeben,

von

J. Persoz,

Professor der Akademie zu Strassburg.

(Aus Annales de Chim. et de Phys. Tome LVIII. Febr. 1835. S. 180.)

Dieser Gegenstand ist von Herrn Gay-Lussac behandelt worden, und es hat dieser geschickte Chemiker denen, welche ihn späterhin untersuchen könnten, nichts weiter übrig gelassen, als durch einige eigenthümliche und noch hinzukommende Thatsachen die allgemeinen Sätze zu bestätigen, die er in seiner in dem Tom. XLIX. der Annal. de Chim. eingerückten Abhandlung aufgestellt hat. Nachdem der Verfasser bewiesen hat, dass

1) die Oxyde einander gegenseitig verdrängen;

2) die Verwandtschaft der Metalle zu dem Sauerstoffe durchaus keinen Einfluss auf das Niederschlagungsvermögen eines Oxydes hat;

3) der Grad der Oxydation eines Oxydes Veränderungen in der Verwandtschaft eines Oxydes gegen eine Säure herbeiführt;

4) die eigenthümliche Verwandtschaft eines Oxydes gegen eine Säure einen Einfluss ausübt, dass dieser aber begränzt ist; wiederholt der Verfasser alle diese Sätze in folgendem Paragraphe:

„Es scheinen daher im Allgemeinen, wenn übrigens alle Umstände die nämlichen bleiben, die Substanzen, welche die

Säuren besser als andere Körper neutralisiren, diese letztere aus ihren Auflösungen niederschlagen zu können.“ Nachdem Herr Gay-Lussac die erhaltenen Resultate in Bezug auf das Niederschlagungsvermögen der Oxyde angewendet hat, kommt er auf die durch ausserordentlich einfache Mittel zu bewirkende Reinigung mehrerer Salze, und lässt zugleich alle diejenigen Folgerungen daraus hervorgehen, die man aus seinen Erfahrungen für die chemische Analyse ziehen kann. Auch alle die besondern Thatsachen, welche sich dieser Reihe von Phänomenen anschliessen, und die nach dem Erscheinen der oben angeführten Abhandlung beobachtet worden sind, waren nur die logische Folge der von Herrn Gay-Lussac aufgestellten Principien; und eben so sind die, welche ich sogleich aufstellen werde, nur aus diesen Principien abgeleitet worden.

Bei den Versuchen, von denen weiter unten die Rede sein wird, habe ich zum Zwecke gehabt, so genau als möglich die Reihenfolge festzusetzen, in der die Salzbasen Verwandtschaft zu einer Säure haben, wie Herr Gay-Lussac diess bereits in Betreff einiger Oxyde gethan hat, um zur Auflösung eines Problems zu gelangen, das mich seit langer Zeit beschäftigt und das ich nicht auflösen konnte, ohne genau die Stelle zu kennen, die ein Oxyd in Bezug auf ein andres einnimmt, wenn zwei oder noch mehr Oxyde mit einer Säure zusammengebracht werden, und wenn die Quantität der letztern nicht zureicht, um sie alle zu sättigen.

Könnte dieses Problem vielleicht auf eine absolute Weise aufgelöst werden? Ich glaube es nicht, vornehmlich wenn man, indem die Phänomene der Verdrängung der Säuren durch die Basen, oder der Basen durch die Säuren, kurz alle die Reactionen bei Seite gelassen werden, die sich auf die Gesetze zurückführen lassen, welche der unsterbliche Verfasser der „Statique chimique“ entdeckt hat, die Thatsachen betrachtet, die ausserhalb dieser Gesetze liegen, und die sich weder durch die Cohäsionskraft noch durch die Elektricität auf eine wahrscheinliche Weise erklären lassen, wofern man nicht zahllose Modificationen bei der einen oder der andern dieser Kräfte zulässt, die man zur Erklärung der hervorgebrachten Wirkungen angenommen hat. Eben so haben wir lange Zeit die Zersetzung des kohlensauren Kalis durch Kalk bewirken sehn. Wir

waren weit davon entfernt zu glauben, dass, wenn die Quantität Wasser verschieden ist, ein umgekehrtes Phänomen hervorgehen könnte. Diess hat uns Herr Liebig in seiner interessanten Bemerkung über diesen Gegenstand bewiesen, durch die auch ich wiederum in Stand gesetzt worden bin, genau die Bedingungen zu bestimmen, unter denen die Zersetzung des Meersalzes durch Kalk bei Gegenwart von Kohlensäure erfolgt; denn allemal, wenn man die Grenzen der nöthigen Menge Wasser überschreitet, so verbindet sich sogleich der Kalk mit der Kohlensäure, und im entgegengesetzten Falle das Natron.

Wenn die Zahl dieser Thatsachen oder derjenigen, die zu dieser Gattung gehören, beschränkt wäre, so könnte man vielleicht für die andern, deren Gesetze wir kennen, einige absolute Sätze für die auf die Verwandtschaft einer Säure zu einer Base sich beziehenden Fälle aufstellen. Da aber die Erfahrung uns jeden Tag zeigt, und vornehmlich jemehr wir uns bestreben, alle diejenigen Bedingungen besser kennen zu lernen, unter denen die Verbindung der Körper vor sich geht, dass es zwischen zwei Körpern und in einem gegebenen Falle wenig fest bestimmte Reactionen giebt, die nicht in umgekehrtem Sinne erfolgen könnten, wenn man nur ein wenig die Bedingungen oder das Verfahren ändert: so wollen wir unsern Resultaten keine allzuunbedingte Erklärung geben, und sie soll sich immer auf Bedingungen beziehen, unter deren Einflusse wir zu Werke gingen.

Da diese Abhandlung zum Zweck hatte, die Ordnung der Oxyde in Bezug auf die Salpeter- und die Hydrochlorsäure unter dem Einflusse des Wassers zu bestimmen, so habe ich nach und nach die Wirkung eines Oxydes auf eine salpetersaure oder salzsaure Auflösung einer andern Base untersucht, indem ich die Vorsicht gebrauchte, die Säuren einzeln anzugeben; denn wir werden sehen, dass die Ordnung der Oxyde, welche in Bezug auf die Salpetersäure festgestellt ist, nicht immer genau mit derjenigen übereinstimmt, welche von diesen Oxyden bei der Verbindung mit Hydrochlorsäure gilt.

Ich habe mit diesen Säuren angefangen, weil sie die einzigen waren, welche mir wenig oder keine besondern Erscheinungen, die von der Unauflöslichkeit ihrer Zusammensetzungen mit den Basen abhängig sind, darboten, und weil

sie ausserdem gewöhnlich bei der Analyse gebraucht werden, um die verschiedenen Metalle, die ein Mineral enthält, aufzulösen.

Die Stelle jeder alkalischen Basis schien mir in Betreff der Säuren bestimmt, da es aber für mich nicht so mit den übrigen Oxyden der Fall war, so habe ich eine Reihe von Versuchen unternommen, um, wenn die Oxyde einmal in der einen oder der andern dieser beiden Säuren aufgelöst sind, darzuthun, welches diejenigen von ihnen sind, welche das Vermögen haben sich zu verdrängen, und in welcher Ordnung dieses Statt finden werde.

Da das Kupferoxyd durch die Art, wie es die Säuren sättigt, sich auf der Grenze befindet, die zwischen den Salzbasen, welche die Säuren am besten neutralisiren und denen liegt, welche diess weniger gut thun, so glaubte ich, wenn ich dasselbe auf die metallischen Auflösungen, welche durch Salpeter- oder Hydrochlorsäure bewerkstilligt wurden, wirken liess, auf eine mehr oder weniger genaue Scheidung der Oxyde zu gelangen. Es ist offenbar, dass die Auflösungen der Oxyde, welche die Rolle der kräftigsten Basen spielen, durch das Kupferoxyd nicht geändert werden können, während es in Verbindung mit Auflösungen, die aus nicht so kräftigen Basen gebildet sind, sich der Säure bemächtigen und das Oxyd niederschlagen wird. Ich habe daher durch Calcination des salpetersauren Salzes erhaltenes Kupferoxyd mit folgenden Auflösungen sieden lassen:

Salpetersaure		Salzsaure	
–	Magnesia	–	Magnesia
–	Manganoxydul	–	Manganoxydul
–	Beryllerde	–	Eisenoxydul und salzsaures Eisenoxyd
–	Thonerde	–	Kobaltoxyd
–	Ceroxydul	–	Nickeloxyd
–	Uranoxyd	–	Zinkoxyd
–	Kobaltoxyd	–	Thonerde
–	Nickeloxyd	–	Beryllerde
–	Zinkoxyd	–	Uranoxydul und salzsaures Uranoxyd
–	Kadmiumoxyd	–	Zinnoxydul und salzsaures Zinnoxyd

Salpetersaures	Eisenoxyd	Salzsaures	Kupferoxydul und salzsaures Kupferoxyd
–	Chromoxydul	–	Chromoxydul
–	Quecksilberoxydul	–	Antimon
–	Quecksilberoxyd	–	Wismuthoxyd
–	Silberoxyd	–	Quecksilberoxyd.
–	Bleioxyd		
–	Wismuthoxyd.		

Alle diese nach und nach mit dem Kupferoxyd in Berührung gesetzten Auflösungen wurden bis zum Sieden gebracht, und zehn Minuten lang bei diesem Wärmegrade erhalten und darauf auf Filter gebracht. Nach vorgenommener Filtrirung untersuchte ich die Flüssigkeiten. Eine gewisse Anzahl derselben hatte keine Veränderung erlitten und ob sie gleich mit einem Uebermaasse von Kupferoxyd zusammengebracht wurden, fand sich nicht eine Spur von diesem letztern in der Auflösung. Andere dagegen waren ganz zersetzt und vergebens suchte ich durch die zuverlässigsten Reagentien das ursprünglich aufgelöste Oxyd wieder auf; es fand sich aber so wenig in der Flüssigkeit, als das Kupferoxyd, welches die Stelle des erstern eingenommen hatte.

Die Auflösungen, welche durch das Kupferoxyd nicht verändert wurden, sind folgende:

Salpetersaure	Magnesia	Salzsaure	Magnesia
–	Silberoxyd	–	Manganoxydul
–	Manganoxydul	–	Quecksilberoxyd
–	Kobaltoxyd	–	Zinkoxyd
–	Nickeloxyd	–	Kobaltoxyd
–	Ceroxydul	–	Nickeloxyd
–	Zinkoxyd	–	Eisenoxydul
–	Bleioxyd	–	Ceroxydul
–	Kadmiumoxyd	–	Uranoxydul
		–	Kupferoxydul.

Die Auflösungen, welche zersetzt wurden, sind folgende:

Salpetersaure	Thonerde	Salzsaures	Zinnoxydul
–	Beryllerde	–	Zinnoxyd
–	Uranoxyd	–	Antimonoxyd
–	Chromoxyd	–	Wismuthoxyd
–	Eisenoxyd	–	Eisenoxyd

Salpetersaures	Wismuthoxyd	Salzsaures	Chromoxyd
-	Quecksilberoxydul und salpetersaures Quecksilberoxyd	-	Uranoxyd
		-	Thonerde
		-	Beryllerde.

Es gehen daraus zwei Abtheilungen hervor, die ich mit Buchstaben bezeichnen werde, um jede Art von Verwirrung zu vermeiden. Die erste wird den Buchstaben A. und die zweite den Buchstaben B. erhalten.

Es kam jetzt nur noch darauf an, zu wissen, welches die jedesmalige Stelle jeder der Basen wäre, welche zu den Reihen A. und B. gehören. Ehe ich aber weiter gehe, wollte ich mich durch Erfahrung darüber in Gewissheit setzen, ob eins der Oxyde, das aufs Gerathewohl aus der Reihe A. genommen würde, diejenigen wiederum zu verdrängen vermöchte, die in der Reihe B. enthalten sind. Ich habe daher Bleioxyd und Zinkoxyd mit der einen oder der andern der Auflösungen B. sieden lassen, und die Oxyde derselben sind immer niedergeschlagen worden, wie diess bei dem Kupferoxyde Statt gefunden hatte, nur wurde allemal vorausgesetzt, dass gleiche Säure angewendet wurde.

Da ich wegen der Stelle, welche die Oxyde der Reihe A. in Bezug auf die der Reihe B. einnehmen müssen, nicht mehr zweifelhaft war, habe ich jedem in diesen Abtheilungen enthaltenen Oxyde seine Stelle anzuweisen versucht. In dieser Absicht nahm ich von Neuem die Auflösungen der Reihe A., die nicht durch das Kupferoxyd zersetzt worden waren, um sie mit dem durch die Calcination des Bleies bei Berührung der Luft erhaltenen Bleioxyde sieden zu lassen. Dieses Oxyd musste eine neue Absonderung bewirken, weil die Oxyde der Reihe A. die Säuren nicht auf gleiche Weise sättigen, wie wir diess auf eine auffallende Weise bei den Auflösungen des salpetersauren Silber- und Kobaltoxydes bemerken, die in einem sehr verschiedenen Zustande der Sättigung existiren können.

Die Auflösungen, aus denen die Oxyde durch das Bleioxyd nicht niedergeschlagen wurden, sind:

Salpetersaure	Magnesia,
-	Silberoxyd,

Salpetersaures Kobaltoxyd,
- Nickeloxyd,
- Ceroxydul,
- Kadmiumoxyd?
- Manganoxydul.

Die dagegen, welche gänzlich oder zum Theil zersetzt wurden, sind:

Salpetersaures Kadmiumoxyd?
- Kupferoxyd,
- Manganoxydul.

In Bezug auf die Kadmiumauflösung bemerkt man, dass sie zu den zwei Unterabtheilungen von A. gehört, denn das Kadmiumoxyd wird nur zum Theil durch das Bleioxyd niedergeschlagen.

Um die Anwesenheit von Kadmium in der Flüssigkeit ausser Zweifel zu setzen, schlug ich Blei durch schwefelsaures Natron, und dann Kadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff nieder; und um in dem Niederschlage das Kadmiumoxyd von dem Bleioxyde abzusondern, behandelte ich diesen Niederschlag mit Schwefelsäure. Da das schwefelsaure Kadmiumoxyd in Wasser auflöslich ist, so konnte es durch Filtriren von dem unauflöslichen schwefelsauren Bleioxyde abgesondert werden.

Es ist jetzt von Wichtigkeit, bei Thatsachen zu verweilen, die einige Aufmerksamkeit verdienen. Anfangs schien die der Unveränderlichkeit der Auflösungen des salpetersauren Zink-, Kobalt- und Nickeloxydes, durch das Bleioxyd einiger Maassen dem von Herrn Gay-Lussac aufgestellten Principe, dass das Oxyd, welches eine Säure am besten sättigt, immer die Oxyde verdrängt, welche die nämliche Säure nicht so gut sättigen, entgegen zu sein. Wenn wir den Zustand der Sättigung der Auflösungen dieser Oxyde untersuchen, und ihn mit der Auflösung des Bleioxydes vergleichen, bei der wir sogar einen alkalischen Charakter wiederfinden können, wenn das Oxyd im Uebermaasse vorhanden ist: so würden wir gewiss nicht anstehen a priori anzunehmen, dass die oben erwähnten Oxyde vermittelst des Bleioxydes aus ihren Auflösungen verdrängt werden müssten, und wir würden um so mehr geneigt sein es zu glauben, weil, wenn wir uns durch die Analogie, welche zwischen dem Silber- und Bleioxyde besteht, leiten lassen, wir finden, dass

das erstere, sobald es mit den Auflösungen des Mangan-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxydes in Berührung kommt, sie niederschlägt und ihre Stelle einnimmt. Indessen beweisen die vorhergehenden Versuche, dass das Bleioxyd keine Wirkung auf die erwähnten Auflösungen hat. Soll man daraus schliessen, dass das von Herrn Gay-Lussac aufgestellte Princip mangelhaft sei, und dass das Phänomen der gegenseitigen Verdrängung der Oxyde eine andere Erklärung erhalten müsse, als die, welche er davon gegeben hat? Nein, denn diese Ausnahme hört auf eine zu sein, wenn wir bei einer mit noch mehr Aufmerksamkeit aufgestellten Betrachtung des Gegenstandes die Ursache dieser scheinbaren Anomalie entdecken können. Diese Ursache finden wir besonders in der Neigung des Bleioxydes, mit der Salpetersäure unauflösliche oder ausserordentlich wenig auflösliche basische Salze zu bilden. Wir kennen wirklich mehrere aus Salpetersäure und aus Bleioxyd gebildete Salze, die sich immer erzeugen, wenn salpetersaures Blei oder Salpetersäure mit einem Ueberschusse von Bleioxyd zusammenkommen; während mit den Zink-, Kobalt- und Nikkeloxyden noch keine, diesen basischen Salzen entsprechenden Verbindungen bekannt sind. Damit das Bleioxyd, wenn es in proportionirter Menge gebraucht wird, das eine oder das andre dieser Oxyde aus seiner Stelle treiben könnte, müsste es auf dieselbe eine sehr kräftige Wirkung ausüben, was nicht sein kann, weil es sich beinahe auf derselben Grenze befindet. Sollte eine Wirkung von seiner Seite auf die Auflösungen, von denen so eben die Rede gewesen ist, Statt finden, so könnte das nie der Fall sein, wenn es in hinreichendem Ueberschusse vorhanden wäre, um der Kraft das Gleichgewicht zu halten, die ihm das zu verdrängende Oxyd entgegensetzt. Aber gerade dadurch, dass es im Uebermaasse vorhanden sein müsste, würde seine Wirkung, wenn es ja eine ausüben könnte, sogleich aufgehoben werden, weil, so wie ein Theil salpetersaures Bleioxyd sich erzeugen würde, das Vermögen des Bleioxydes, das Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd zu verdrängen, eine Verminderung der ganzen Thätigkeit erleiden würde, welche eben dieses Oxyd in Bezug auf sein salpetersaures Salz hat, mit dem es sich so leicht verbindet. Indessen könnte es geschehen, dass bei der Annahme der Bildung des basischen

salpetersauren Salzes, dieses letztere auf diese Auflösungen zu reagiren und die Oxyde zu fällen vermöchte. Es würde diess um so leichter angenommen werden können, da eins der basischen Salze, das doppelt basische salpetersaure Salz, bei der Wärme etwas auflöslich ist, und das Bleioxyd in diesem Zustande in den günstigsten Umständen zu sein scheint, um auf die Salpetersäure zu wirken. Trotz dem hat mich die Erfahrung gelehrt, dass dieses basische Salz in der Kälte wie in der Wärme ohne Wirkung ist. Es bleibt folglich erwiesen, dass, wenn das Zink-, Kobalt-, Nickel- und Bleioxyd mit Salpetersäure zusammengebracht würden, aber in solcher Quantität, die nicht hinreicht, um sie alle aufzulösen, immer das Bleioxyd, vermöge seiner Neigung ein basisches Salz zu bilden, frei wird; was auch durch folgenden Versuch bewiesen wird: Ich liess funfzehn bis zwanzig Minuten Zinkoxyd, das ich durch die Calcinirung dieses Metalles an der Luft erhalten hatte, mit einer Auflösung von salpetersaurem Bleioxyde sieden. Die Flüssigkeit wurde filtrirt und gab beim Abkühlen krystallinische, perlemutterglänzende Blättchen. Es wurden dieselben auf ein Filter gesammelt, gewaschen und getrocknet und bestanden zufolge der Analyse aus:

1 Atom Salpetersäure $\ddot{N}$	=	677,02
2 Atom Bleioxyd 2Pb	=	2789,00
1 Atom Wasser H_2O	=	112,43
		3578,45.

Das Wasser, welches dieses Salz enthält, lässt sich nicht ohne Zersetzung davon trennen.

Wenn also das Wasser einen Theil dieser Zusammensetzung ausmacht, wie man nach Allem anzunehmen sich genöthigt sieht, so unterscheidet sie sich dadurch von dem doppelt basischen Salze, welches als wasserfreies Salz beschrieben wird. Das Manganoxydul wird nicht durch das Bleioxyd aus seiner salpetersauren Auflösung verdrängt, oder wenn diess der Fall ist, so geschieht diess anfangs nur theilweise und vermittelst allmähliger Wirkungen, von denen die eine wegen der Neigung des Manganoxydules in Manganüberoxyd überzugehn, wenn es freien Sauerstoff trifft, hervorgebracht wird, die andre durch das Gleichgewicht, das sich in Bezug auf die Salpetersäure zwischen den zwei Basen herzustellen strebt.

Den Untersuchungen des Herrn Gay-Lussac zufolge wissen wir, dass zwei gleich oder beinahe gleich starke Basen das Bestreben haben, sich gegenseitig in die Säure zu theilen, mit der sie zusammengebracht werden. Hat dann die eine dieser Basen nicht eine kräftigere Wirksamkeit auf die andre, so bleiben die Körper zusammen ohne zu wirken, wofern nicht neue Kräfte dazu kommen. Der Fall, wo das Bleioxyd ohne Wirkung auf das salpetersaure Manganoxydul ist, wird nie Statt finden können, wenn diese Körper, indem sie sich im Gleichgewichte befinden, vor der Berührung der Luft geschützt sind, die dasselbe für sich allein stören kann. Wenn daher die Luft zu der Mischung Zutritt hat, so verwandelt sein Sauerstoff einen Theil des Manganoxydules in das unauflösliche Manganoxyd, das sich niederschlägt. Das Gleichgewicht ist gestört und die Verdrängung des Manganoxydules hört auf, bis das Bleioxyd die Kraft ins Gleichgewicht gebracht hat, die ihm das in der Auflösung gebliebene Manganoxydul entgegensetzt, und bis dieses von Neuem sich in der Lage befindet, auf den Sauerstoff der Luft wirken zu können. Man wird leicht begreifen, dass vermittelst der Dazwischenkunft dieser allmählig wirkenden Kräfte das ganze Manganoxydul niedergeschlagen werden könne. Es ist wahrscheinlich, dass das Eisenoxydul auf gleiche Weise sich verhalte, wie das Manganoxydul, wenn es, wie dieses letztere, bei Gegenwart von Salpetersäure bestehn könnte; weil aber diese Säure ihm augenblicklich ihren Sauerstoff abtritt, so lässt sich diese Vermuthung nicht prüfen.

Der Unterschied, welcher zwischen dem Verhalten des Zink-, Kobalt- und Nickeloxydes mit dem Sauerstoffe einerseits, und dem des Manganoxydules in Gegenwart des nämlichen Körpers andrerseits Statt findet, erklärt hinlänglich, warum man bei den salpetersauren Auflösungen dieser drei Oxyde und dem Bleioxyde nicht Phänomene erhält, die denen analog sind, welche die Auflösung des Manganoxydules unter den nämlichen Umständen giebt. Denn, obgleich diese Oxyde ebenfalls höhere Oxyde hervorbringen, so haben doch ihre Oxydule nicht in einem ähnlichen Grade das Vermögen, sich mit dem Sauerstoffe zu vereinigen. Und folglich wird die Neigung, die eins dieser Oxyde zum Sauerstoffe haben könnte, niemals gross ge-

nug sein, um das Gleichgewicht zu stören, das sich zwischen den zwei Oxyden und der Salpetersäure herstellen würde.

Classification der Oxyde.

Wenn das Magnesiumoxyd mit den Auflösungen des salpetersauren Manganoxydules, Silber-, Nickel-, Kobalt-, Zinkoxydes und Ceroxydules in Berührung gebracht wird, so schlägt es daraus die Oxyde beim Sieden nieder, was ihm die erste Stelle unter den in der Abtheilung A. begriffenen Oxyden anweist.

Wenn das Silberoxyd mit den Auflösungen der oben erwähnten Oxyde, mit Ausnahme der Magnesiaauflösung erwärmt wird, schlägt es alle diese Oxyde nieder, und kommt daher gleich nach der Magnesia.

Das Manganoxydul kann zum Theil vermittelst des Zink-, Kobalt- und Nickeloxydes bei Anwesenheit der Luft verdrängt werden, weil, je nachdem die Flüssigkeit sich dem Sättigungspuncte nähert, der Sauerstoff dazutritt, Manganoxyd entsteht und sich niederschlägt.

Das Zinkoxyd verändert die Auflösungen des salpetersauren Kobalt- und Nickeloxydes und des Ceroxydules durchaus nicht, es kommt also nach diesen drei letztern.

Das Kobaltoxyd schlägt das Nickeloxyd und Ceroxydul nieder. Dieses letztere wird gleichfalls durch das Nickeloxyd niedergeschlagen; wir nehmen daher, was die Classification der Oxyde betrifft, deren Auflösungen sich nicht durch das Bleioxyd verändern lassen, folgende Ordnung an:

Magnesiumoxyd,
Silberoxyd,
Kobaltoxyd,
Nickeloxyd,
Ceroxydul,
Zinkoxyd,
Manganoxydul.

Das Bleioxyd verdrängt das Kupferoxyd und zum Theil das Kadmiumoxyd. Das Kadmiumoxyd verdrängt das Kupferoxyd, woher es kommt, dass diese Oxyde, wenn sie mit Salpetersäure in Berührung kommen, auf folgende Weise geordnet werden müssen: Blei-, Kadmium-, Kupferoxyd.

Nachdem wir jetzt durch Versuche die in der Reihe A.

enthaltenen Oxyde, wenn sie mit Salpetersäure zusammengebracht wurden, haben classificiren können, so müssten wir diejenigen angeben, durch die wir zu denselben Resultaten in Betreff der Hydrochlorsäure gelangt sind, wenn diess nicht eine Wiederholung des für die Salpetersäure angegebenen wäre. Ich will daher alle die Versuche, die dazu gedient haben, die Oxyde der Reihe A. bei Anwesenheit der Hydrochlorsäure zu classificiren, mit Stillschweigen übergehn, und mich darauf beschränken, sie nach der Ordnung zu reihen, die ich glaubte ihnen anweisen zu können, indem ich bemerklich mache, dass die Oxyde, welche sich überoxydiren, die Reihenfolge, in der sie hinsichtlich ihrer Verwandtschaft stehen, eben so abändern, wie diess unter dem Einflusse der Salpetersäure Statt findet. Das Vermögen der Chlorüre, sich unter einander zu vereinigen, kann ebenfalls Einfluss haben auf die Reaction.

Tabelle der Oxyde der Reihe A. in Bezug auf die Hydrochlorsäure:

1) Magnesiumoxyd,
2) Kobaltoxyd,
3) Nickeloxyd,
4) Quecksilberoxyd,
5) Ceroxydul,
6) Zinkoxyd,
7) Manganoxydul,
8) Eisenoxydul,
9) Uranoxydul, } *)
10) Kupferoxydul. }

Untersuchung der Oxyde, die zur Reihe B. gehören, bei Anwesenheit der Salpetersäure.

Wir haben schon gesehen, dass, wenn man diese Auflösungen mit Kupferoxyd sieden lässt, dieses letztere alle Oxyde daraus niederschlägt und ihre Stelle einnimmt. Das nämliche Phänomen findet Statt, wenn man an die Stelle des Kupferoxydes Blei- oder Zinkoxyd setzt, welche, wie ich angege-

*) Es ist uns sehr schwer geworden, diese zwei Oxyde wegen ihrer schleunigen Veränderung bei Berührung mit der Luft oder mit Körpern, die ihnen leicht Sauerstoff darbieten können, zu classificiren.

ben habe, zur Reihe A. gehören. Umgekehrte Versuche gaben negative Resultate, wenn die nämliche Säure dazu gebraucht worden war. So wurden Auflösungen des salpetersauren Blei-, Kupfer- und Nickeloxydes durchaus nicht verändert, wenn man sie mit Thonerde, Eisen-, Uran- oder Quecksilberoxyd sieden liess.

Um die Stelle jedes dieser Oxyde zu bestimmen, liess ich mit Thonerde Auflösungen von den salpetersauren Salzen der Beryllerde, des Uranoxydes, des Quecksilberoxydules, des Quecksilberoxydes, des Chrom-, Eisen- und Wismuthoxydes sieden. Sie wurden alle zersetzt, mit Ausnahme der Auflösung der salpetersauren Beryllerde, deren Base durch die Thonerde nicht niedergeschlagen werden konnte, weil diese letztere immer durch die Beryllerde aus ihren Salzen verdrängt wird.

Das Uranoxyd schlägt das Quecksilberoxydul, das Quecksilber-, Chrom-, Eisen- und Wismuthoxyd aus ihren siedenden salpetersauren Auflösungen nieder.

Das Quecksilberoxyd verdrängt das Eisen- und Wismuthoxyd, und das letztere wird wiederum durch Eisenoxyd verdrängt. Es schien daher die Reihenfolge dieser Oxyde hinsichtlich ihrer Verwandtschaft zu der Salpetersäure folgende zu sein:

Beryllerde,
Thonerde,
Uranoxyd,
Chromoxyd,
Quecksilberoxydul,
Quecksilberoxyd,
Eisenoxyd,
Wismuthoxyd.

Untersuchung der Oxyde, die zur Reihe B. gehören, bei Gegenwart der Hydrochlorsäure.

In dieser Reihe nimmt das Zinnoxydul die erste Stelle ein, denn seine Auflösung wird durch Thon- und Beryllerde ganz und gar nicht verändert. Was die andern Oxyde betrifft, welche dazu gehören, so ist ihre Aufeinanderfolge fast dieselbe

wie bei der Salpetersäure. Folgende ist nach unsern Erfahrungen die Stelle, die wir jedem derselben anweisen:

Zinnoxydul,
Beryllerde,
Thonerde,
Uranoxyd,
Chromoxyd,
Eisenoxyd,
Zinnoxyd,
Wismuthoxyd,
Antimonoxyd.

Das Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd nehmen bei Gegenwart der Salpeter- und Hydrochlorsäure nicht die nämliche Stelle ein, wie man aus den vorhergehenden Tabellen gesehen hat. Die Ursache davon finden wir eines Theiles in der Unauflösbarkeit des salzsauren Quecksilberoxydules, und andern Theiles in dem Zustande der verschiedenen Sättigung der Auflösungen des salpetersauren und salzsauren Quecksilberoxydes, welche nicht auf gleiche Weise auf Lackmuspapier wirken. Was das Quecksilberoxyd betrifft, so könnte man noch den Grund davon in der Wirkung finden, welche gewisse Chlorverbindungen auf die Salze dieses Oxydes ausüben, welche Wirkung von den Phänomenen des Verdrängens, über die wir bis jetzt unsere Bemerkungen mitgetheilt haben, unabhängig ist. Wie dem auch sei, so ist doch so viel gewiss, dass, wenn das Quecksilberoxyd sich in Gegenwart der Salpetersäure befindet, es sich den indifferenten Oxyden anreihe, während, wenn es mit der Hydrochlorsäure in Berührung kommt, es im Gegentheil seine Stelle unter den kräftigsten Basen einnimmt. Darum wird eine Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxydes in der Wärme durch Zinkoxyd zersetzt, eine Auflösung salzsauren Quecksilberoxydes unter den nämlichen Umständen aber nicht. Das salzsaure Manganoxydul wird ebenfalls durch das Quecksilberoxyd zersetzt und doch wird das salpetersaure Salz durch dieses Oxyd nicht verändert. Haben diese Phänomene zur einzigen Ursache das Vermögen der Oxyde, die Säuren auf ungleiche Weise zu neutralisiren? Ich glaube es nicht, denn auch ohne die besondere Wirkung, die ein Oxyd auf eine Säure haben kann, im Falle sich ein unauflösliches Salz bildet,

kann die Wirkung eines Oxydes auf das andre, mögen sie nun wirken, indem sie sich verbinden oder indem sie sich wechselseitig einen Theil ihres Sauerstoffs abtreten, noch eine Veränderung veranlassen.

Das salzsaure Eisenoxydul und Manganoxydul werden durch das Quecksilberoxyd zersetzt, und zwar nicht darum, weil dieses letztere die Säuren besser neutralisirt, sondern weil es diesen Oxyden einen Theil seines Sauerstoffes abtritt, und sie in den Zustand von höhern Oxyden überführt, die, da sie unauflöslich sind, sich niederschlagen.

Das Bleiüberoxyd wird, wenn es mit den vorhergehenden Auflösungen erwärmt wird, daraus die Basen als höhere Oxyde niederschlagen. In diesem Falle ist die Wirkung nicht so geschwind, wegen der geringen Auflöslichkeit des salzsauren Bleioxydes, welches sich während der Reaction bildet.

Wenn das salzsaure Kobalt- und Nickeloxyd mit Quecksilber erwärmt werden, so zersetzen sie sich nicht; denn ich habe sie eine halbe Stunde sieden lassen, ohne sie niederschlagen zu können. Indessen war nach langem Sieden eine theilweise Wirkung eingetreten, die sich auf die Bildung einer Verbindung von Chlorüre und Quecksilberoxyde beschränkte.

Da es uns jetzt möglich gewesen ist, einen Theil der Metalloxyde zu classificiren, und jedem derselben seine Stelle in Bezug auf Salpeter- und Hydrochlorsäure anzuweisen, so wollen wir sehen, welchen Nutzen, wenn sie sich in diesen Säuren aufgelöst finden, man daraus für die qualitative und quantitative Analyse, eben so wie für die Behandlung gewisser Mineralien ziehen kann.

Herr Gay-Lussac hat, wie man in seiner oben erwähnten Abhandlung sehen kann, sich mit Vortheil der Eigenthümlichkeit gewisser Oxyde, gewisse andre zu verdrängen, bedient, um die Trennung folgender Körper zu bewirken:

1) Des Eisenoxydes von dem Zinkoxyde, vermittelst eines Uebermaasses von dem letztern;

2) die des Eisenoxydules von dem Eisenoxyde durch das Kupferoxyd;

3) des Eisenoxydules von dem Kupferoxyde durch ein Uebermaass von diesem letztern;

4) endlich die Trennung des Zink- und Kupferoxydes vermittelst des Silberoxydes.

Auch wir wollen Methoden für die Analyse der Oxyde angeben, die, wie wir hoffen, nicht ohne Interesse für diejenigen sind, welche sich mit analytischen Untersuchungen beschäftigen, um so mehr, als dieselben die Ausziehung gewisser Oxyde bei der Behandlung der Mineralien, die sie enthalten, erleichtern.

Beispielsweise wollen wir zuerst die Absonderung zweier oder mehrerer Oxyde, deren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, vermittelst eines Oxydes, welches eins oder mehrere davon isoliren kann, das aber selbst die Eigenschaft besitzen muss, durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden, abhandeln. Zweitens den von der Trennung zweier oder mehrerer durch Schwefelwasserstoff fällbarer Oxyde, mittelst eines Oxydes, welches dadurch nicht gefällt wird. Man kann dadurch folgende Trennungen bewirken:

1) Des Eisenoxydes von Manganoxydul durch Kupferoxyd, und des Eisenoxydules von Manganoxydul, indem man dieses erstere in den Zustand des Eisenoxydes übergehen lässt, welches durch Kupferoxyd niedergeschlagen werden kann;

2) des Kobalt-, Nickel-, Zinkoxydes und Ceroxydules von dem Uran-, Eisen-, Chromoxyde und der Thonerde durch das Kupferoxyd;

3) vom Eisenoxydule und Chromoxyde, wenn sie in Hydrochlorsäure aufgelöst sind, durch Kupferoxyd. Die Absonderung des Eisenoxydes kann auf dieselbe Weise bewirkt werden, indem man es vermittelst Schwefelwasserstoffs in Eisenoxydul verwandelt;

4) des Kobalt- und Nickeloxydes von dem Manganoxydul, indem man die Chlorverbindungen mit Quecksilberoxyd sieden lässt; *)

5) des Kadmium- und Wismuthoxydes durch Thonerde;

*) Es wurde immer das durch Calcinirung des salpetersauren Salzes erhaltene Quecksilberoxyd gebraucht. Im Allgemeinen muss man bei dieser Art von Versuchen den Oxyden misstrauen, welche durch Zersetzung eines Salzes vermittelst des Kalis oder Natrons bereitet worden sind, weil es schwer ist, das Uebermaass dieser Basen durch Waschen ganz wegzuschaffen.

6) des Zinnoxydules und Zinnoxydes durch Thonerde;

7) des Zinnoxydules und Antimonoxydes durch Thonerde.

Zuletzt erwähne ich ein Problem der quantitativen Analyse, das anfangs einige Schwierigkeiten darbietet. Hierher gehört die Untersuchung einer Mischung von Oxyden, deren Auflösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, wohl aber durch Schwefelwasserstoffammoniak gefällt werden. Diese Mischung kann folgende Oxyde enthalten: Thonerde, Ceroxydul, Uranoxydul, Uran-, Zink-, Kobalt-, Nickeloxyd, Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Chrom-, Titan- und Vanadinoxyd.

Wenn man, wie einige Chemiker es gethan haben, eine kleine Anzahl davon absondert, weil sie selten vorkommen, so wird die Untersuchung ausserordentlich vereinfacht. Wenn man aber annimmt, dass alle diese Oxyde in einem Niederschlage sich vorfinden, so giebt es nur eine Methode, die mich bis jetzt zu einigen befriedigenden Resultaten geführt hat. Sie gründet sich auf die Verschiedenheit des Niederschlages, welcher durch Schwefelwasserstoffammoniak in den Auflösungen hervorgebracht wird. Man weiss, dass sich in gewissen Auflösungen Schwefelmetalle bilden, während bei andern sich das Oxyd niederschlägt und Schwefelwasserstoff frei wird. Da nun nach Rose diese Oxyde nicht mehr niedergeschlagen werden können, wenn man zu ihren Auflösungen Weinsteinsäure hinzusetzt, so ist es einleuchtend, dass, wenn man zuvor diese Säure oder ein weinsteinsaures Salz zu der alle diese Oxyde enthaltenden Auflösung hinzusetzt, und nachher Schwefelwasserstoffammoniak hinzufügt, dieser letztere nur die Auflösungen niederschlagen kann, mit denen es Schwefelmetalle bildet. Aber ausser dem Uebelstande, die Weinsteinsäure verbrennen zu müssen, um die weitere Trennung der Oxyde zu bewirken, hat dieses Verfahren noch den Nachtheil, dass durch dasselbe das Nickel u. s. w. nicht völlig abgesondert wird, was mich veranlasst hat, das Kupferoxyd anzuwenden, welches die Thonerde, das Uran-, Chrom-, Titan- und Vanadinoxyd gleich gut niederschlägt. Es scheidet sie so von den andern Oxyden, welche die oben erwähnte Gruppe ausmachen.

Obgleich es unnütz scheint, die Beispiele dieser Art zu vervielfältigen, weil im Falle einer Analyse, um sich bei der Anwendung eines Oxydes leiten zu lassen, es hinreicht, in den

Tabellen nachzusehn, die wir gegeben haben, so glaube ich doch nicht die Anwendung dieser Verfahrungsarten bei der Behandlung des Cerites und der Pechblende übergehen zu dürfen, von denen man das Eisen, das die zwei Oxyde begleitet, die in diesen Mineralien enthalten sind, nur mit Schwierigkeit oder auf eine kostspielige Weise absondern kann.

Behandlung des Cerites. *)

Auflösung des Minerales in Königswasser, Abdampfung der Flüssigkeit bis zur Trockenheit, um die Kieselsäure abzusondern, Behandlung mit Wasser und Filtriren der Flüssigkeit, die man nachher mit Kupferoxyd kochen lässt, welches das Eisenoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird von Neuem filtrirt, worauf man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff absondert, und nachher das Ceroxyd fällt.

Behandlung der Pechblende.

Wenn die Auflösung dieses Minerales bewirkt ist, so sondert man alles davon ab, was durch Schwefelwasserstoffgas sich niederschlagen lässt. Man lässt die Flüssigkeit mit ein wenig Salpetersäure kochen, um alles Uran in Uranoxyd umzuwandeln. Hat man diesen Zweck erreicht, so setzt man zur Flüssigkeit Kupferoxyd hinzu. Man lässt das Ganze zusammen kochen; das Uran- und Eisenoxyd wird niedergeschlagen. Man löst sie von Neuem in Salpetersäure auf und lässt die Auflösung mit Quecksilberoxyd kochen. Das Eisenoxyd wird niedergeschlagen, während das Uranoxyd mit dem Kupfer- und Quecksilberoxyd in der Auflösung bleibt. Wenn man die Flüssigkeit durch Wasser verdünnt und einen Strom Schwefelwasserstoffgas in dieselbe lässt, so schlägt man diese zwei Oxyde daraus nieder und das Uranoxyd bleibt allein zurück.

Man kann bei dieser Behandlung das Bleioxyd an die Stelle des Kupferoxydes setzen. Es gelang eben so gut. Durch die eine oder die andere dieser Methoden habe ich beständig Spuren von Kobalt in der Pechblende gefunden, die ich der Be-

*) Herr Demarçay, der Sohn, hat so eben eine sehr interessante Arbeit über die Scheidung der Oxyde herausgegeben, in der er auch einen neuen Weg zur Ausziehung des Ceroxydes angiebt.

handlung unterworfen habe, was nicht immer geschieht, wenn man das Eisen von dem Uranium vermittelst des kohlensauren Ammoniaks scheidet, weil diese Oxyde darin gleichmässig auflöslich sind und weil das Kobalt in so geringer Menge darin ist, dass es nicht bemerkt wird.

Diese Arbeit sollte alle Oxyde umfassen, die in der Salpetersäure aufgelöst werden können, oder wenn diess nicht der Fall ist, in der Hydrochlorsäure; aber die Schwierigkeit, mehrere derselben mir zu verschaffen, hat mich genöthigt, auf einige derselben mich zu beschränken.

In einer zweiten Abhandlung hoffe ich die Art bekannt zu machen, wie sich die andern Säuren in Verbindung mit den Oxyden verhalten, eben so wie die sonderbaren Modificationen, die in der Reihenfolge der Oxyde durch das Dazukommen der arsenigen Säure, der Phosphorsäure und Paraphosphorsäure vorkommen. Diese letztern Säuren kommen nur zu oft in der Analyse vor, sei es nun, dass sie schon in einem Minerale existiren, oder dass sie durch Oxydation der Radicale, aus denen sie entspringen, gebildet werden. Ich werde mir auch angelegen sein lassen zu bestimmen, was aus den Oxyden wird, indem sie durch einander niedergeschlagen werden, ob sie Verbindungen unter sich bilden oder nicht. Diese letztere Aufgabe kann mehrere Puncte der Zeugdruckerei aufklären, wobei Verbindungen dieser Art eine wichtige Rolle spielen.

II.

Ueber wasserhaltige Salze und Metalloxyde, nebst Bemerkungen über die Lehre von der Isomerie,

vom

Professor Graham.

(Aus Report of the fourth meeting of the british association S. 579.)

Verschiedene Classen von Salzen ausser den arseniksauren und phosphorsauren enthalten Wasser, das zu ihrer Bildung wesentlich ist. Beispiele davon sind die schwefelsaure Magnesia und das schwefelsaure Zinkoxyd, Manganoxydul, Eisenoxydul, Nickel-, Kupfer- und Kobaltoxyd.

Diese Salze krystallisiren aus ihren wässerigen Auflösungen entweder mit sieben oder mit fünf Atomen Wasser, von

denen eins inniger als die andern sechs oder vier verbunden sind. So verliert das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd sechs Atome Wasser, bei einer Temperatur, die nicht 65° übersteigt, wenn es im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wird, behält aber ein Atom Wasser bei 410° und allen geringern Temperaturen. Dieses Salz kann als schwefelsaures Zinkoxyd und Wasser mit sechs Atomen Krystallisationswasser betrachtet werden. Diese Zusammensetzung kann folgendermaassen ausgedrückt werden: $\dot{H}\,\dot{Zn}\,\ddot{S} + \dot{H}_6$. Dieses schwefelsaure Salz kann wasserfrei gemacht werden, nimmt aber beim Befeuchten immer wieder ein Atom Wasser an und zerfällt mit Entwickelung von Wärme. Dieses letzte Atom Wasser scheint die Stelle einer Base zu vertreten und befördert die Neigung dieses schwefelsauren Salzes, schwefelsaure Doppelsalze zu bilden. Schwefelsaures Zinkoxyd verbindet sich mit schwefelsaurem Kali und bildet ein wohlbekanntes Doppelsalz, in welchem das basische Wasser des schwefelsauren Zinkoxydes von schwefelsaurem Kali ohne alle weitere Veränderung ersetzt wird. Die Formel des Doppelsalzes ist $(\dot{K}\,\ddot{S})\,\dot{Zn}\,\ddot{S} + 6\dot{H}$. In dem Doppelsalze werden alle sechs Atome Wasser mit etwas grösserer Stärke als in dem einfachen schwefelsauren Salze zurückgehalten; aber selbst das doppelt schwefelsaure Salz wird unter 212° im luftleeren Raume wasserfrei.

Die schwefelsauren Salze der andern erwähnten Metalloxyde sind dem schwefelsauren Zinkoxyd in ihren Beziehungen zum Wasser ganz analog, obgleich die eigenthümliche Temperatur, bei der sie sich von ihrem Krystallisationswasser trennen, bei jedem verschieden ist. Die Analogie besteht auch bei den doppelt schwefelsauren Salzen dieser Oxyde.

Die zwei Atome Wasser, welche der wasserhaltige schwefelsaure Kalk oder Gips enthält, scheinen wesentlich zu sein und werden bei 212° zurückgehalten. Bei einer Temperatur von nicht über 270° wird dieses Salz wasserfrei, behält aber die Kraft, sich wieder mit zwei Atomen Wasser zu verbinden und fest zu werden. Das Salz ist alsdann in einem eigenthümlichen Zustande. Es ist die Trümmer des Hydrates und nicht eine reine chemische Zusammensetzung. Bei einer Erhitzung über 300° wird das Salz eigentlich schwefelsaurer Kalk, und hat die Neigung, sich mit Wasser zu verbinden, verloren.

Die Chlorüre und die entsprechenden Cyanüre von Zink, Mangan, Eisen u. s. w., haben eine Neigung sich mit zwei Atomen Wasser zu verbinden. Daher verbindet sich Cyaneisen mit *zwei* Atomen Cyankalium und bildet das Doppelcyanür von Eisen und Kalium, das man gewöhnlich eisenblausaures Kali nennt.

Berzelius fand, dass das durch die Wirkung der Salpetersäure auf Zinn gebildete Zinnoxyd sich durch gewisse Eigenthümlichkeiten von derselben durch ein Alkali aus einem Zinnoxydsalze gefällten Zusammensetzung unterscheide, und nennt zum Unterschiede das erste Salpetersäure-Zinnoxyd. Beide Oxyde verbinden sich mit Salzsäure, das salzsaure Salpetersäureoxyd hat aber die Eigenthümlichkeit, dass es in stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser unauflöslich ist. Das gefällte Zinnoxyd nimmt aber, wie ich finde, alle Eigenthümlichkeiten der andern Modification an, wenn es einige Zeit der Hitze des siedenden Wassers ausgesetzt, oder selbst wenn es im luftleeren Raum bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre über Schwefelsäure getrocknet wird. Die zwei Arten sind blos verschiedene Hydrate des Zinnoxydes, es ist aber schwer, sich darüber in Gewissheit zu setzen, welche Menge Wasser für jedes derselben wesentlich ist. Die Hydrate verbinden sich mit Säuren und bilden zwei Reihen von Zusammensetzungen, wogegen absolutes Zinnoxyd selbst (welches durch Erhitzung des wasserhaltigen Oxydes bis zur Rothglühhitze erhalten wird) keine Neigung sich mit Säuren zu verbinden hat. Dasselbe gilt von andern Metalloxyden; sie verbinden sich blos als Hydrate mit Säuren. Es giebt zum wenigsten zwei Hydrate des Eisenoxydes: das salzsaure Salz desjenigen, das am wenigsten Wasser enthält, ist in der Auflösung roth, und das salzsaure Salz des andern gelb; diese salzsauren Salze gehen aber leicht in einander über. Herr R. Philips hat die Bemerkung gemacht, dass das rothe salzsaure Salz durch einen Zusatz von Säure gefällt wird, wodurch, wie man bemerken wird, zwischen ihm und dem salzsauren Salpetersäure-Zinnoxyd, das die nämliche Eigenthümlichkeit besitzt, eine Analogie hergestellt wird.

Die Metalloxyde können im Allgemeinen durch Einwirkung einer gelinden Hitze auf ihre Hydrate in einem Zustande

erhalten werden, in dem sie die Ueberreste von Hydraten und keine reinen chemischen Zusammensetzungen sind. Erhitzt man die Oxyde in diesem Zustande bis zur Rothglühhitze, so werden sie im Allgemeinen glühend oder verglimmen bei einer gewissen Temperatur (ein Phänomen, auf welches Berzelius die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders gerichtet hat), und verlieren zugleich ihre Auflöslichkeit in den Säuren. Ehe sie diese Veränderung erlitten haben, sind sie nicht absolute oder eigentliche Oxyde. Verschiedene Salze, wie die phosphorsauren, antimonsauren u. s. w., zeigen bei ihrer Erhitzung dasselbe Phänomen; sie enthalten aber alle Wasser, welches zu ihrer ersten, aber nicht zu ihrer zweiten Zusammensetzung gehörte.

Die Lehre von der Isomerie, oder, dass zwei Körper von derselben Zusammensetzung, aber von verschiedenen Eigenschaften sollen bestehn können, ist von Berzelius als eine Folge aus solchen Thatsachen, wie die oben erwähnten sind, aufgestellt worden. Aber die Richtigkeit des Schlusses lässt noch Zweifel übrig. Die meisten, wo nicht alle Fälle, wo dem Anscheine nach Isomerie Statt findet, können aus der einen oder der andern folgender Thatsachen erklärt werden.

1) Zur Bildung vieler Körper ist Wasser erforderlich. So sind, was wir Metaphosphorsäure, Pyrophosphorsäure und gewöhnliche Phosphorsäure genannt haben, drei verschiedene Phosphorsäurehydrate oder Zusammensetzungen einer absoluten Phosphorsäure mit Wasser in drei verschiedenen Verhältnissen.

2) Man muss einen besondern Zustand von Körpern anerkennen, in dem sie gewissermaassen der Ueberrest irgend einer Verbindung und keine eigentlichen Zusammensetzungen ihrer Bestandtheile sind. So z. B., wenn man ein gewisses Borsäurehydrat und Magnesia bis zum Rothglühen erhitzt, wird blos Wasser ausgeschieden; der Rückstand aber ist nicht blos borsaure Magnesia, sondern eine Mischung von Borsäure und Magnesia, woraus die erstere durch Wasser völlig ausgezogen werden kann. Gebrannter Gips hat dieselbe Beschaffenheit. Diess ist aber ein Theil der Corpuscularphilosophie, der noch einer weitern Untersuchung bedarf.

3) Die nähere Zusammensetzung vieler Körper kann sehr

verschieden sein, während die entferntere Zusammensetzung es ebenfalls ist. So ist die Cyansäure von Wöhler ohne Zweifel ein Cyanoxyd. Wir haben aber keinen Beweis, dass Cyan in der Knallsäure vorhanden sei, welche aus Kohlenstoff, Stickstoff, und Sauerstoff in denselben Verhältnissen wie Cyansäure besteht. Es ist daher Unrecht, von der Knallsäure als von einer zweiten Cyansäure zu sprechen und ganz nutzlos, sie als isomerische Körper zusammen zu stellen. Weinsteinsäure und Traubensäure haben dieselben entferntern Bestandtheile, aber sie enthalten gewiss verschiedene Radicale, und haben wahrscheinlich so wenig natürliche Beziehung zu einander, wie irgend zwei vegetabilische Säuren nur immer haben können. Warum will man sie daher als isomerische Körper zusammenstellen, und sie Weinsteinsäure und Paraweinsteinsäure nennen?

4) Eine geringe Spur einer zufällig beigemischten Substanz kann zuweilen die Eigenschaften eines chemischen Körpers bis zu einem erstaunlichen Grade afficiren.

Professor Rose zu Berlin hat gezeigt, dass die zwei Arten von Phosphorwasserstoff, von denen die eine sich von selbst an der Luft entzündet, die andere aber nicht, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe specifische Gewicht haben. Um ihre verschiedenen Eigenschaften zu erklären, hat man seine Zuflucht zu der Lehre von der Isomerie genommen. Aber meine Bemerkungen weisen das Dasein eines besondern Principes in der sich von selbst entzündenden Gattung nach, und wenn dieses Princip entzogen wird, so entzündet sich das Gas nicht mehr von selbst. Das sich nicht an der Luft von selbst entzündende Phosphorwasserstoffgas erhält diese Eigenschaft, wenn man zu demselben ein Zehntausendtheil seines Volumens Dampf von salpetriger Säure hinzusetzt. Es giebt Gründe dafür, dass das besondre Princip des gewöhnlichen Gases, ein der salpetrigen Säure analoges flüchtiges Phosphoroxyd, und dass es in einer sehr geringen, fast unendlich kleinen Menge vorhanden sei.

III.

Ueber die chemische Zusammensetzung des krystallisirten Antimonoxychlorürs,

von

J. F. W. Johnston.

(Aus Report of the fourth meeting of the british association S. 587.)

Wird eine Auflösung von Antimonoxyd in Salzsäure mit Wasser verdünnt, so wird ein weisses Pulver gefällt, das lange unter dem Namen Algarothpulver bekannt gewesen ist. Wenn die verdünnte Flüssigkeit ruhig stehen bleibt, so nimmt der Niederschlag die krystallische Form an, und zeigt sich entweder als ein feiner Sand mit wenig Glanz, als lange durchsichtige, etwas gelbliche, von einem Mittelpuncte ausstrahlende Nadeln, oder als ein Haufwerk von mikroskopischen schiefen Prismen, deren spitze Endwinkel etwa 84° 40′ betragen. Diese Krystalle sind etwas gelblich, durchsichtig, besitzen einen hohen Grad von Glanz und geben bei der Erhitzung kein Wasser ab, zerknistern aber bei einer hohen Temperatur und geben Dämpfe von Chlorantimon von sich. Werden sie mit trocknem kohlensaurem Natron erhitzt oder mit einer Auflösung dieses Salzes gekocht, so zersetzen sie sich, und der Rückstand ist Antimonoxyd. Salpetersäure zersetzt sie auch vermittelst der Hitze und lässt Antimonsäure als Rückstand.

Es sind verschiedene Analysen von dieser Substanz bekannt gemacht worden, aber bei keiner derselben war, wie der Verfasser glaubt, die Zusammensetzung im krystallisirten Zustande angewendet worden, und da sich dieselbe durch Waschen mit Wasser zum Theil zersetzt, so ist es einleuchtend, dass nur in diesem Zustande die wirklichen Bestandtheile der Zusammensetzung durch die Analyse erhalten werden können. Bei vier Versuchen gaben die zu verschiedenen Zeiten bereiteten Krystalle dem Verfasser 11,32, 11,26, 11,22, 11,215 Procent Chlor. Von diesen wurde das höchste aus dem oben angegebenen Grunde vorgezogen. Bei sechs nach drei verschiedenen Methoden angestellten Versuchen erhielt Herr Johnston erstens 76,86; zweitens 75,93, 76,506, 75,98; drittens 76,6 Procent Antimonmetall. Von diesen zog er das letzte vor. Die Zusammensetzung besteht daher aus:

	Chlor	11,32 =	2,55 Atomen
	Antimon	76,6 =	9,498 -
Verlust,	Sauerstoff	12,08 =	12,08 -

oder (Cl + O) : Sb = 14,247 : 9,498 = 3 : 2 beinahe. Es besteht daher derselbe aus Antimonoxyd verbunden mit Chlorantimon, und sie stehen in dem Verhältnisse von einem Atom Chlor zu 4½ Antimonoxyd, oder von 2 : 9. Diess giebt die Formel 2 (3 Cl + 2 Sb) + 9$\dot{S}$b. Die Resultate der Berechnung verglichen mit dem Versuche sind folgende:

					Berechnung.	Versuch.
	1	½	Cl	6,63		
			Sb	8,06	11,49	11,32
36,29	4,5		Sb	36,2	76,72	76,6
		½	O	6,75	11,79	12,08
				57,74	100	100.

Das durch Versuch gefundene Chlor und Antimon betrugen, wie man erwarten konnte, etwas weniger, als die Theorie es angiebt, die den Belauf an Sauerstoff grösser erscheinen lässt, als er sein sollte.

IV.

Untersuchungen über die Veränderungen, welche die in verschiedenen Verhältnissen aufgelösten Salze in dem Siedepuncte des Wassers hervorbringen,

von

J. N. Legrand.

(Aus L'Institut No. 118. 1835.)

Nach einigen Bemerkungen, in denen auf die wissenschaftliche Wichtigkeit dieser Untersuchungen und auf ihren praktischen Nutzen aufmerksam gemacht wird, giebt der Verfasser seine Verfahrungsart umständlicher an. Der Apparat, dessen er sich fast beständig bediente, besteht in einer blossen Glasröhre, die elf Linien dick und sechs Zoll lang ist und durch eine Weingeistlampe erwärmt wird. Das Thermometer ist in der Achse der Röhre und ungefähr sechs Zoll von dem untern Ende derselben vermittelst eines Stöpsels befestigt, der in die Oeffnung der Röhre hineinpasst und in dem sich ein Loch befindet, um den Dampf heraus zu lassen; ein bewegliches Vergrösserungsglas gestattet die Zehntel-Grade auf das genaueste zu be-

stimmen. Zuweilen hat er sich statt der Glasröhre eines Platintiegels bedient, in dessen Deckel sich ein Loch befindet, durch das die Thermometerröhre geht, was ihm auch wohl gelungen ist. Die angewendeten Salze waren fast alle im trocknen Zustande. Er brachte sie nach und nach in kleinen Dosen von einem bestimmten Gewichte in die Röhre hinein, indem er angemessene Vorkehrungen gegen die Feuchtigkeit der Luft traf; dergestalt, dass das Totalgewicht des in der Röhre sich wirklich befindenden Salzes in jedem Augenblicke bekannt war. Um die Quantität des Wassers zu erhalten, suchte er das Totalgewicht des Apparates und der Auflösung zusammen auf, und zog das Gewicht des Salzes so wie das des Apparates davon ab. Das Stossen, welches häufig das Kochen der Flüssigkeiten in gläsernen Gefässen begleitet, und wodurch unaufhörlich die Temperatur schwankt, würde die Resultate sehr ungewiss und unregelmässig gemacht haben, wenn er nicht ein Mittel gefunden hätte, es zu hindern. Gemeiniglich glaubt man, dass dieser Zweck genugsam erreicht werde, wenn in das Gefäss einige Metallspähne gelegt werden, aber der Verfasser hat sich überzeugt, dass die verschiedenen Metalle durchaus nicht auf gleiche Weise wirksam sind und dass Zink und Eisen bei weitem die andern Metalle übertreffen. Er hat daher immer in die Glasröhre einige Stücken Zink hineingebracht und es ist ihm dadurch gelungen, ein fortdauerndes und regelmässiges Sieden zu erhalten. Die Thermometer, deren er sich bediente, obgleich durch geschickte Hände verfertigt, waren nicht mit den von den Physikern vorgeschriebnen Vorsichtsmaassregeln in Grade abgetheilt; aber die Wärmegrade sind so verbessert worden, dass sie genau mit dem hundertgradigen Thermometer übereinkommen. Ueberdiess hat der Verf. die Aufmerksamkeit gehabt, den Theil der Thermometerröhre, der ausserhalb der Glasröhre war und nicht die Temperatur des Behälters haben konnte, bei der Rechnung zu berücksichtigen. Die Tiefe der Flüssigkeit ist der einzige Umstand, auf den keine Rücksicht genommen wurde, der daraus entspringende Fehler kann aber niemals zwei Zehntel-Grade übersteigen.

Wenn die kochende Auflösung den Sättigungspunct erreicht hat, trifft die Salzmenge, welche dieselbe enthält, mit der Auflösbarkeit des Salzes für die wirkliche Temperatur zusammen.

Darum schien der Sättigungspunct eine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen, und es ist nichts vernachlässigt worden, um die Temperatur desselben, so wie die Menge Wasser und Salz, die demselben entspricht, genau zu bestimmen.

Anfangs schien es, sagt der Verfasser, dass, um diese Temperatur zu erhalten, es nur nöthig sei, diejenige zu beobachten, bei der das Salz sich abzusetzen anfängt; auf diese Weise aber würde man nichts Constantes erhalten. Man muss daher diejenige nehmen, welche Statt findet, während sich das Salz absetzt. Wirklich hat der Verfasser die Bemerkung gemacht, dass die Auflösung, ungeachtet der Bewegung bei dem Kochen, sich übersättigen, und eine immer höhere Temperatur erreichen könne; sobald sich aber das Salz absetzt, geht das Thermometer wieder auf einen Punct herab, auf dem es fest stehen bleibt. Diess ist ein Phänomen, das der wohl bekannten Verzögerung beim Gefrieren des Wassers analog ist. Man hatte es schon bei der Krystallisation der Salze bei gewöhnlichen Temperaturen beobachtet, aber merkwürdig ist es, dass das Sieden es nicht verhindert. Das kohlensaure Kali ist dasjenige Salz, das dem Verfasser diese Erscheinung auf das auffallendste dargeboten hat. Er sahe einmal die Auflösung 140 Grad erreichen, ohne dass sie Salz absetzte, aber plötzlich fand ein lebhaftes Aufbrausen Statt, es bildete sich sogleich eine grosse Menge Salz und das Thermometer fiel auf 135 Grad herab, wo es eine unbestimmte Zeit fest stehen blieb.

Wenn die Temperatur der Sättigung bestimmt ist, so bleibt nur noch übrig die Menge Wasser und Salz, die derselben entsprechend ist, zu finden. Zu diesem Zwecke schüttete der Verfasser ein wenig Wasser in die Röhre hinein, um das Salz wieder aufzulösen, brachte die Flüssigkeit zum Sieden, und gab genau auf den Zeitpunct Acht, wo das Thermometer den Sättigungspunct erreichte und wog sogleich. Man könnte indessen vermuthen, dass die so erhaltene Menge Salz allzugross sei, weil der Verfasser so rechnete, als wäre das ganze Salz in der Röhre, das er auf mehrere Male in dieselbe hineingethan hatte, und weil ein längeres Sieden etwas Weniges davon entziehen musste. Um sich darüber völlig in Gewissheit zu setzen, nahm er eine zweite Operation vor, indem er die dem Sättigungspuncte angemessene Menge Wasser und Salz fast

auf einmal in die Röhre brachte, dieselbe erwärmte, um das Salz aufzulösen und die Auflösung sieden zu lassen, und er nahm das Wägen vor, sobald der Sättigungspunct erreicht war. Da das Sieden nur kurze Zeit dauerte, so war der Verlust an Salz unmerklich, und die Menge Wasser oder Salz war mit aller möglichen Genauigkeit bestimmt.

Um eine genaue Vorstellung von dem Gange der Resultate zu geben, hat hierauf der Verfasser eine sogenannte Curve der Verzögerungen des Siedens gemacht, indem er die beobachteten Verzögerungen als Ordinaten und nur die entsprechenden Quantitäten Salz als Abscissen annimmt. Die Menge Wasser wird immer gleich 100 genommen. Dadurch wurde es ihm leichter, die den angegebenen Verzögerungen des Kochens entsprechenden Mengen Salz zu bestimmen und er hat die Resultate davon, in eben so viel Tabellen als es Salze giebt, aufgestellt. Obgleich die folgende Tabelle nur ein Abriss daraus ist, so wird man doch vermittelst derselben die Curven der Verzögerung mit ziemlicher Genauigkeit bestimmen können. Man muss sich erinnern, dass die Wassermenge beständig gleich 100 ist, und dass die Versuche unter dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre angestellt wurden.

Verzögerung des Kochens.	Salpetersaur. Ammoniak krystallisirt.	Salzsaurer Kalk.	Salpetersaurer Kalk.	Kohlensaures Kali.	Salpetersaures Natron.	Salzsaures Strontian.	Salpetersaures Kali.	Neutrales weinsteinsaures Kali.
Grade.								
1	10,0	10,0	15,0	13,0	9,3	16,7	12,2	26,9
2	20,5	16,5	25,3	22,5	18,7	25,2	26,4	47,2
3	31,3	21,6	34,4	31,0	28,2	32,1	42,2	65,0
4	42,4	25,8	42,6	38,8	37,9	37,9	59,6	82,3
5	53,8	29,4	50,4	46,1	47,7	43,4	78,3	100,1
6	65,4	32,6	57,8	53,1	57,6	48,8	98,2	118,5
7	77,3	35,6	64,9	59,6	67,7	54,0	119,0	137,3
8	89,4	38,5	71,8	65,9	77,9	59,0	140,6	156,5
9	101,9	41,3	78,6	71,9	88,3	63,9	163,0	176,1
10	114,9	44,0	85,3	77,6	98,8	68,9	185,9	196,2
11	128,4	46,8	91,9	83,0	109,5	74,1	209,2	216,8
12	142,4	49,7	98,4	88,2	120,3	79,6	233,0	237,9
13	156,9	52,6	104,8	93,2	131,3	85,3	257,6	259,5
14	172,0	55,6	111,2	98,0	142,4	91,2	283,3	281,6
15	188,0	58,6	117,5	102,8	153,7	97,5	310,2	
16	204,4	61,6	123,8	107,5	165,2	104,0	336,0	
17	221,4	64,6	130,0	112,3	176,8	110,9		
18	238,8	67,6	136,1	117,1	188,6			
19	256,8	70,6	142,1	122,0	200,5			
20	275,3	73,6	148,1	127,0	212,6			
22	314,0	79,8	160,1	137,0				
24	354,0	80,0	172,2	147,1				
26	396,0	92,2	184,5	157,3				
28	440,2	98,4	197,0	167,7				
30	487,4	104,6	209,5	178,1				

Salmiak.	Salzsaur. Natron.	Salzsaur. Kali.	Kohlensaures Natron.	Salzsaurer Baryt.	Chlorsaures Kali.	Verzögerung des Kochens.	Salpetersaures Ammoniak krystallisirt.	Salzsaurer Kalk.	Salpetersaurer Kalk.	Kohlensaures Kali.
						Grade				
7,8	7,7	9,0	14,4	19,6	14,64	32	537,3	110,9	222,2	188,8
13,9	13,4	17,1	26,7	32,5	29,28	34	590,0	117,2	235,1	199,6
19,7	18,3	24,5	36,8	44,5	43,92	36	645,0	123,5	248,1	
25,2	23,1	31,4	44,7	56,0	58,56	38	705,5	129,9	261,3	
30,5	27,7	37,8				40	770,5	136,3	274,7	
35,7	31,8	44,2				42	840,6	142,8	288,4	
41,3	35,8	50,5				44	915,5	149,4	302,6	
47,3	39,7	56,9				46	995,5	156,2	317,4	
53,5						48	1081,5	163,2	333,2	
59,9						50	1173,5	170,5	351,2	
66,4						52	1273,0	178,1		
73,3						54	1383,0	186,0		
80,5						56	1504,0	194,3		
88,1						58	1637,0	203,0		
						60	1775,0	212,1		
						62	1923,0	221,6		
						64	2084,0	231,5		
						66		241,9		
						68		252,8		
						70		264,2		
						72		276,1		
						74		288,5		
						76	Unendliche	301,4		
						78	Grösse	314,8		
						80				

Zur Ergänzung dieser Tabelle geben wir hier die Temperaturen des Sättigungspunctes und die denselben entsprechenden Salzmengen:

Salpetersaures Ammoniak	80,0	Unendliche Grösse
Salzsaurer Kalk	79,5	325,0
Salpetersaurer Kalk	51,0	362,2
Kohlensaures Kali	35,0	205,6
Salpetersaures Natron	21,0	224,8
Salzsaurer Strontrian	17,9	117,5
Salpetersaures Kali	15,9	335,1
Neutrales weinsteinsaures Kali	14,67	296,2
Salzsaures Ammoniak (Salmiak)	14,2	88,9
Salzsaures Natron	8,4	41,2
Salzsaures Kali	8,3	59,4
Kohlensaures Natron	4,6	48,5
Salzsaurer Baryt	4,4	60,1
Chlorsaures Kali	4,2	61,5.

V.

Ueber die Kobaltoxyde und ihre Salze,

von

Dr. G. C. Winkelblech.

(Auszug aus der Dissertation des Verf.: de oxydis cobalticis Marburg 1835. nach Brandes Archiv der Pharm. Bd. 3. Heft 2. p. 186.)

Eine Reihe von Oxyden charakterisirt sich dadurch dass in dem Oxydul das Radical zum Sauerstoff sich verhält wie 1 zu 1 und in dem Oxyde wie 2 zu 3, und diese sich wieder zu Zwischenstufen verbinden, von denen die vorzüglichste aus gleichen Atomen besteht. Auch das Kobalt gehört zu dieser Classe, wie die nachfolgende Untersuchung ergeben wird. In dieser, bemerke ich zuvor, sind die Ausdrücke Oxydul und Oxyd des Kobalts statt Oxyd und Hyperoxyd angenommen worden.

I. Vom natürlichen Kobaltvitriol.

Des bei Bieber vorkommenden Kobaltvitriols, wovon ich durch die Güte des Herrn Ulrich eine Quantität erhielt, bediente ich mich zur Darstellung des reinen Kobalts.

Die Lösung dieses Kobaltvitriols in Wasser ist opalisirend, wird aber hell nach Absatz einer sehr geringen Menge

eines rosenrothen Pulvers, welches arseniksaures Manganoxydul ist. Die Lösung selbst reagirt schwach sauer, und zeigt sich gegen Reagentien als reines Kobaltsalz, nur bringt Kaliumeisencyanür keinen reinen blassgrünen Niederschlag darin hervor, sondern dieser erscheint etwas schmuzig, und wenn man in viel Auflösung nur einen Tropfen der Lösung des Reagens giebt, so werden dadurch röthliche Flocken gefällt, die von Kupfer herrühren, und nach deren Absonderung wird das Kobalt durch das Kaliumeisencyanür mit seiner rein grünen Farbe niedergeschlagen.

Zur Untersuchung auf eine alkalische Basis wurde die Lösung mit Ammoniumsulfhydrat gefällt, der durch Verdampfen des Filtrats erhaltene Rückstand geglühet, und aus dem Rückstande die Bittererde abgeschieden. Damit die Bittererde auf diesem Wege ganz rein von Kobalt erhalten werde, darf das Ammoniumsulfhydrat nur in geringem Ueberschuss, der nachher durch Kochen zu entfernen ist, zugesetzt werden. Das Schwefelkobalt löst sich nämlich in dem Fällungsmittel etwas auf, und bei der Zersetzung des Sulfhydrats durch den Zutritt der Luft zieht auch das Schwefelkobalt Sauerstoff an und wird oxydirt. Ueberhaupt oxydirt sich dieses Schwefelmetall so leicht, dass es nur in der Leere von aller Feuchtigkeit befreiet werden kann.

Eine grosse Quantität bis zur Syrupsdicke eingeengter Lösung des Kobaltvitriols liefert gut ausgebildete Krystalle; diese sind in $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser löslich und durchscheinend. Sie unterscheiden sich von dem natürlichen Vitriol des Kobalts nicht nur durch ihre grössere Löslichkeit, sondern auch durch ihre Farbe, die nicht roth, sondern violettroth ist. An der Luft verlieren sie Krystallwasser und nehmen dann die Farbe des natürlichen Kobaltvitriols wieder an. Da nun diess auf den Wasserverlust unbedeutend ist, den der natürliche Vitriol durch Verwittern erleidet, und die Krystalle demselben gleich sind, so unternahm ich die Analyse mit diesen.

Die Zusammensetzung ergab sich, wie folgt:

				Analyse:	
1	Atom	Bittererde	3,789	3,564	
3	-	Kobaltoxydul	20,632	19,909	
4	-	Schwefelsäure	29,396	29,053	29,009
28	-	Wasser	46,183	46,830	46,201
			100.	99,656.	

Dass dieses Salz ein wahres Doppelsalz sei, wird dadurch bewiesen, dass, wenn es mit schwefelsaurer Bittererde zur Krystallisation gebracht wird, erst das Doppelsalz und nachher die schwefelsaure Bittererde auskrystallisirt.

Wenn die Masse, worin der Kobaltvitriol eingesprengt ist, mit Wasser ausgekocht wird, so löst sich der Vitriol auf, zugleich schwefelsaure Bittererde, -Manganoxyd und -Kupferoxyd, so wie mit freier Schwefelsäure verunreinigt, welche letztere auch die Arseniate auflöst; aber Eisen und Nickel werden nicht mit aufgenommen, sie finden sich beide in dem unlöslichen Rückstande.

Zur Darstellung reiner Kobaltsalze wurde die eben bemerkte Auskochung mit Kreide gekocht, wodurch das Kupfer und die Arseniksäure entfernt wurden. Schwieriger aber ist die Abscheidung des Mangans.

Zur Abscheidung des letztern versetzte man die Auflösung des Vitriols mit chlorigsaurem Natron so lange, als noch ein Niederschlag entstand, in welchem das Mangan als Superoxydhydrat, das Kobalt als Oxydhydrat enthalten ist. Da ich durch Versuche gefunden hatte, dass die kochende Salpetersäure auf das Mangansuperoxyd nicht wirkt, so hoffte ich, mittelst dieser das Kobaltoxyd leicht auflösen zu können. Die Salpetersäure nahm aber das Kobaltoxyd nur bis auf eine gewisse Menge auf, die mit dem Mangansuperoxyd verbunden blieb, und worauf die Säure nun nicht mehr wirkte. Die salpetersaure Auflösung hatte nicht die Farbe des reinen salpetersauren Kobaltoxydes, sondern war dunkler und beim Verdampfen zur Trockne setzte sich daraus eine dunkelbraune Substanz ab, die aus Mangansuperoxyd und Kobaltoxyd besteht. Die zur Trockne abgerauchte und erhitzte Masse wird mit Wasser aufgeweicht und giebt an dasselbe reines salpetersaures Kobaltoxyd ab. Zwischen der Temperatur, wobei die bemerkte Ausscheidung und die Zersetzung des salpetersauren Kobalts erfolgt, ist ein grosser Unterschied, so dass man nicht zu befürchten braucht, durch Zersetzen des letztern an Kobalt zu verlieren.

Da indess nach dieser Methode der grösste Theil des Kobalts verloren geht, so versuchte ich einige analytische Methoden anzuwenden.

Nach Rose wurde über die Chlorüre Wasserstoff gelei-

tet, wenn hierbei das Verhältniss des Mangans zum Kobalt nicht zu gering war, so liess sich die Scheidung ausführen, betrug aber die Menge des Manganchlorürs kein Procent, so liess es sich nicht durch Auskochen des reducirten Kobaltpulvers mit Wasser entfernen.

Die Versuche von du Mênil und Laugier, das Kobalt von Mangan und Nickel durch Oxalsäure und Ammoniak u. s. w. zu scheiden, bedürfen noch einer nähern Betrachtung über das Verhalten dieser drei Metalle gegen Ammoniak und Oxalsäure.

Verhalten des Nickels, Kobalts und Ammoniaks gegen Oxalsäure.

a) *Kobalt.* Das oxalsaure Kobaltoxydul ist in concentrirter Oxalsäurelösung fast eben so schwer löslich als in Wasser. 1 Gramm oxalsaures Kobaltoxydul wurde mit 40 Grammen concentrirter Oxalsäurelösung gekocht, die filtrirte Auflösung verdunstet und der Rückstand geglühet; er entsprach nur 2 Millegrammen des Salzes.

Das oxalsaure Kobaltoxydul löst sich in seiner 30fachen Menge starker Ammoniakflüssigkeit völlig auf, wenn es in wohl verschlossenen Gefässen damit geschüttelt wird, besonders beim Erwärmen. Beim Luftzutritt muss die Operation schnell beendet werden, weil sonst ein Theil des Kobalts sich höher oxydirt, und als ein schmuzig-violettes Pulver sich ausscheidet, das in kaustischem Ammoniak sich nicht auflöst, sondern nur Oxalsäure daran abgiebt, sich brauner dadurch färbt und mit Salzsäure Chlor entwickelt. Dieser Körper enthält dabei Oxalsäure und Ammoniak; es konnte aber keine constante Zusammensetzung erhalten werden, da darauf sowohl die verschiedenen Mengen Ammoniak als auch Temperaturunterschiede bei der Bildung influiren.

Wenn das oxalsaure Kobaltoxydul mit Ammoniakflüssigkeit zusammenkommt, so färbt es sich vor seiner Auflösung purpurfarbig, und behält diese Farbe, wenn es durch ein Filter von der Ammoniakflüssigkeit geschieden wurde, verliert sie aber beim Trocknen unter Entwickelung von Ammoniak, nimmt seine vorige Rosenfarbe wieder an und enthält dieselbe Quantität Wasser, wie vor der Operation. In dieser Verbindung muss das oxalsaure Kobaltoxydul seine Säure an das Ammoniak

abgeben und dann selbst mit diesem sich vereinigt haben, und zwar unverändert, weil wegen mangelndem Luftzutritt es nicht zu einem höheren Oxydationszustande übergeführt werden konnte, was auch seine Reaction gegen kaustisches Kali beweiset, von dem es nun nach zuvoriger Sättigung des Ammoniaks mit der Säure gefällt wird. Der entstehende blaue Niederschlag zeigt die gänzliche Abwesenheit von Oxyd, welches sogleich die blaue Farbe des Niederschlags verunreinigt. An der Luft giebt die Auflösung Ammoniak aus, und purpurrothe Krystalle scheiden sich ab, die beim Wiederauflösen in Wasser eine reichliche Menge braunes Kobaltoxyd hinterlassen. Auch aus der Lösung der Krystalle scheidet Kali Oxyd ab. Das hier entstandene Doppelsalz enthält also Kobaltoxyd, kann aber nicht die ganze Menge desselben aufnehmen. Hierdurch unterscheidet sich das Kobalt ausgezeichnet vom Nickel und Mangan.

Das oxalsaure Kobaltoxydul giebt mit dem oxalsauren Ammoniak eine carmoisinrothe Lösung, aus der beim freiwilligen Verdampfen neutrale blassrothe Krystalle erhalten werden. An der Luft verlieren sie Wasser und nehmen eine weisse Farbe an. In kaltem Wasser lösen sie sich wenig, von kochendem werden sie in jeder Menge aufgenommen. Die Zusammensezzung dieses Salzes ist:

		Theorie:	Versuch:
9 Atome	Ammoniak	30,565	30,607
1 -	Kobaltoxydul	4,872	4,979
10 -	Oxalsäure	47,039	47,203
15 -	Wasser	17,524	16,887
		100.	99,676.

Die Auflösung dieses Doppelsalzes wird durch Zumischen von Ammoniak blass und setzt ein bräunlich violettes Pulver ab, was fast bis zur völligen Abscheidung des Kobalts dauert. Diese Substanz ist in Wasser unlöslich, in Oxalsäure nur zum Theil löslich, durch caustisches Kali wird Ammoniak daraus entwickelt und blaues Oxyd abgeschieden, und durch Glühen hinterbleibt pulverförmiges metallisches Kobalt. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist folgende:

		Theorie:	Versuch:
6 Atome	Kobaltoxydul	34,319	34,712
3 -	Ammoniak	7,847	7,757
6 -	Oxalsäure	33,141	32,987
18 -	Wasser	24,693	24,415
		100.	99,871.

b) *Nickel.* Das oxalsaure Nickeloxyd verhält sich gegen Oxalsäure und oxalsaures Ammoniak wie das Kobalt. Wird es mit oxalsaurem Ammoniak gekocht, so bildet sich eine blassgrüne Lösung, die ein noch blasser gefärbtes Salz absetzt, dessen Löslichkeit und Verhalten in der Wärme mit denen des Kobaltsalzes analog ist. In der Auflösung dieses Salzes erzeugt Ammoniak einen blassgrünen Niederschlag, wobei auch bei einem Ueberschuss von Ammoniak die Lösung sich nicht völlig entfärbt.

Da ich vermuthete, dass verschiedene basische Verbindungen existiren könnten, so wurde zur Darstellung dieses Körpers die geringste Menge Ammoniak genommen. Der erhaltene grüne Körper wurde beim Trocknen blasser; caustisches Kali schied grüne Flocken von Nickeloxyd daraus ab und nahm Oxalsäure daraus auf.

Ammoniakflüssigkeit auf das oxalsaure Nickeloxyd gegossen, färbt sich blau und löst das Salz auf; wozu aber eine grosse Menge Ammoniakflüssigkeit nöthig ist. Die blaue Lösung verliert an der Luft Ammoniak, wird grün und setzt ein krystallinisches, aus zarten Nadeln bestehendes Pulver ab, die gesättigter grün erscheinen als das erste basische Salz, aber dieselben Bestandtheile haben. Auch haben beide, dieses letzte krystallinische wie das erstere durch Fällung erhaltene Salz, dieselbe Zusammensetzung. Es existirt also hier kein basischeres Verhältniss.

Die Zusammensetzung ist:

		Theorie:	Versuch:	
3 Atome	Ammoniak	11,484	11,449	11,510
6 -	Nickeloxyd	32,995	32,522	32,874
6 -	Oxalsäure	31,815	31,913	31,709
18 -	Wasser	23,706	23,634	23,760
		100.	99,518.	99,853.

c) *Mangan.* Zur Darstellung des oxalsauren Manganoxyduls wurde die Lösung des schwefelsauren Mangans mit oxalsaurem Kali versetzt. Wenn die Lösung mit 100 Th. Wasser bereitet ist, so scheidet sich das Salz nach einigen Tagen in nadelförmigen Krystallen ab. Oxalsäure und saures oxalsaures Kali verhalten sich eben so. Eine zu grosse Menge des neutralen oxalsauren Kalis verhinderte aber die Fällung. Ich vermuthete desshalb, dass sich ein Doppelsalz bilde, löste daher

oxalsaures Manganoxydul in oxalsaurem Kali und überliess dieses der Krystallisation. Es bildeten sich blassrosenrothe Krystalle, die sich als ein Doppelsalz charakterisirten; sie lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in oxalsaurem Kali, und geben durch Glühen ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Manganoxydul.

Wasser wirkt wenig auflösend auf das oxalsaure Manganoxydul, kochendes behält nach dem Erkalten nur $^1/_{900}$ davon. Oxalsäure, in 10 Th. Wasser gelöst, nimmt in der Kälte nicht mehr auf, durch Wasser aber wird die Löslichkeit vermehrt.

Von Ammoniakflüssigkeit wird das oxalsaure Manganoxydul zersetzt; es fällt sich braun färbendes Oxydul nieder, und die Flüssigkeit behält die Oxalsäure und etwas Manganoxydul. Wird das Filtrat zur Trockne verdampft und wieder aufgelöst, so wird zwar etwas Manganoxydul abgeschieden, der grössere Theil wird aber zurückgehalten.

Mit dem oxalsauren Ammoniak bildet das oxalsaure Manganoxydul ein Doppelsalz. Dieses krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, ist in Wasser schwerlöslich, und zerfällt an der Luft zu einem Pulver.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist:

		Theorie:	Versuch:
1 Atom	Manganoxydul	20,928	20,361
1 -	Ammoniak	10,078	10,356
2 -	Oxalsäure	42,564	42,240
4 -	Wasser	26,430	27,163
		100.	100,120.

Wenn die Lösung dieses Doppelsalzes mit Ammoniak vermischt wird, so bildet sich ein basisches Salz, welches aus verdünnteren Lösungen in Nadeln, aus concentrirteren als ein Pulver sich abscheidet.

Dieses Salz besteht aus:

		Theorie:	Versuch:
3 Atome	Manganoxydul	27,814	27,638
3 -	Ammoniak	13,395	13 335
4 -	Oxalsäure	37,714	37,276
9 -	Wasser	21,077	20,983
		100.	99,232.

(Fortsetzung folgt.)

Säuren.

I.

Ueber tropfbarflüssige und feste Kohlensäure.

L'Institut 3ème année No. 126 und 127.

1) Neue Thatsachen über die tropfbarflüssige Kohlensäure.

In einem Schreiben an die Pariser Akademie trug Herr Thilorier derselben unterm 5ten October d. J. die Bitte vor, die schon früher von ihm mitgetheilten Versuche über die Erscheinungen, welche die tropfbarflüssige Kohlensäure zeigt, durch Commissarien bestätigen zu lassen. Dabei bemerkt er, dass er seine Forschungen über diese Säure vervollständigt habe, mit der zu experimentiren es um so schwieriger sei, da sie nur bei sehr hohem Druck in luftdicht verschlossenen Gefässen bestehen kann. Folgendes ist ein kurzer Abriss der in seinem Briefe angeführten Resultate. Die Eigenschaften, welche die tropfbarflüssige Kohlensäure mit den andern permanenten Flüssigkeiten gemein hat, wie die Ausdehnung, Verdampfung u. s. w., zeigt dieselbe, wie man sehen wird, in weit höherem Grade.

1) *Ausdehnung.* Dieses tropfbar gemachte Gas bietet die befremdende Erscheinung eines Liquidums dar, das ausdehnbarer ist, als die Gase selbst. Von 0 bis + 30° C. vermehrt sich sein Volumen von 20 bis 29, d. h., bei 30° C. hat sich das Volumen derselben nahe um die Hälfte dessen vermehrt, welches diese Flüssigkeit bei 0° einnahm. Mit einem Worte, seine Ausdehnbarkeit ist vier Mal grösser, als die der Luft; denn diese dehnt sich von 0° bis + 30° C. nicht mehr als um ein $^{30}/_{267}$ ihres Volumens aus, während die Ausdehnbarkeit der Kohlensäure bei gleichen Umständen ein $^{116}/_{267}$ ihres Volumens beträgt.

2) *Verdampfung.* Wenn man die Temperatur einer Röhre, worin flüssige Kohlensäure eingeschlossen ist, erhöht, so kommt diese Flüssigkeit ins Sieden, und erfüllt den darüber sich befindenden leeren Raum mit Dampf, dessen Menge um so grösser wird, je höher man die Temperatur steigert. Bei + 30° C. besteht die Menge Flüssigkeit, die bei 0° nöthig ist, den leeren Raum anzufüllen, in einer Schicht Flüssigkeit, die ein Drittheil des Raumes ausmacht, in dem die Verdampfung geschah. Bei 0° beträgt jene Schicht Flüssigkeit nur $^1/_{12}$ des mit Dampf gesättigten Raumes.

3) *Druck.* Von 0° C. bis + 30° C. steigt der Druck des Dampfes, der durch das tropfbarflüssig gemachte Gas gebildet wird, von 36 bis 73 Atmosphären, was auf jeden Grad der Centesimal-Scala eine Atmosphäre ausmacht. Hierbei ist der wesentliche Umstand zu bemerken, dass das Gewicht, oder die Dichtigkeit des Dampfes in einem viel grösseren Verhältnisse, als der Druck wächst, und dass das Mariotte'sche Gesetz innerhalb der Grenzen, in welchen das Gas flüssig wird, nicht mehr darauf anwendbar ist. Berechnete man den Druck aus der Dichtigkeit des Dampfes, so würde der Druck bei + 30° C. 130 Atmosphären betragen, während das Manometer nur 73 angiebt.

4) *Thermoskopische Erscheinungen.* Lässt man auf eine Glasröhre, die eine Schicht flüssige und eine Schicht gasförmige Kohlensäure enthält, Wärme einwirken, so finden zwei entgegengesetzte Erscheinungen Statt. Erstens die Flüssigkeit wird sich durch Ausdehnung vergrössern, und sich zweitens auch durch Verdampfung vermindern. Diese thermoskopischen Wirkungen werden sehr verschieden sein, und je nachdem nun die Flüssigkeitsschicht grösser, und die Gasschicht kleiner ist, wird sich erstere, die in der Glasröhre eingeschlossen ist, entweder ausdehnen oder zusammenziehen, oder auch stationär bleiben. Diese Anomalien, schreibt Herr Thilorier, haben mir das Mittel an die Hand gegeben, die Zahlen zu bestätigen, welche ich bei meinen frühern Versuchen über die Ausdehnung und Verdampfung erhalten hatte.

Nach diesen Zahlen tritt der Gleichgewichtszustand, über welchen hinaus die Flüssigkeit durch vergrösserte Wärme vermehrt, oder unter welchen hinaus sie vermindert wird, bei

einem solchen Verhältnisse des luftleeren und des erfüllten Raumes ein, dass die Flüssigkeitsschicht bei 0°, $^{13}/_{30}$ der ganzen Röhre ausmacht. Beträgt die Flüssigkeit bei 0° ein Drittel der Röhre, so hat man ein umgekehrt gehendes Thermometer, dessen Flüssigkeitsäule durch Kälte vergrössert und durch Wärme verkleinert wird. Macht dieselbe zwei Drittel der Röhre aus, so erhält man ein Normal-Thermometer, d. h. in welchem sich die Flüssigkeitssäule nach den gewöhnlichen Gesetzen der Ausdehnung vergrössert oder verkleinert. Bei 30° indessen über 0° wird dieses Thermometer unfähig, die Temperaturzustände noch anzuzeigen, denn bei dieser Temperatur wird die ganze Röhre von der Flüssigkeit angefüllt. Ein Thermometer dieser Art würde in dem Falle, wo es sich darum handelte, eine Temperatur unter 38° C. zu bestimmen, einen grossen Vortheil vor den gewöhnlichen thermometrischen Instrumenten voraus haben. Denn in der That ist es bewiesen, dass die Thermometer mit der Zeit eine Veränderung erleiden, wesshalb man sie nach einem etwas beträchtlichen Zeitverlauf nicht mit Zuversicht zu Rathe ziehen kann, ein Umstand, der von der Veränderung der Scala und der allmäligen Erhebung des Nullpunctes herrührt. Diese Veränderung, die aus der Form des Instrumentes entspringt, da dessen Behältniss eine an die Röhre angeblasene Kugel ist, die sich zusammenziehen kann, würde nicht bei einem Röhrenthermometer Statt finden.

5) *Specifisches Gewicht.* Dieses flüssig gemachte Gas, dessen specifisches Gewicht, wenn man das des Wassers als Einheit annimmt, bei 0°, 0,83 ist, bietet die in ihrer Art einzige Erscheinung eines Liquidums dar, das von — 20° bis + 30° alle Grade der Dichtigkeit von 0,90 bis 0,16 durchläuft.

6) *Verhalten der Kohlensäure gegen andre Körper.* Die tropfbarflüssige Kohlensäure ist in diesem Zustande vollkommen unlöslich im Wasser, mit dem sie sich nicht vermischt, selbst mit fetten Oelen geschieht diess nicht. In Alkohol dagegen, in Aether, Naphta, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff ist sie in jedem Verhältniss auflöslich. Durch Kalium wird sie in der Kälte mit Aufbrausen zersetzt. Auf die Metalle der sechs letzten Classen zeigt sie keine Einwirkung, und greift auch nicht merklich das Blei, Zinn, Eisen, Kupfer u. s w. an.

7) *Erniedrigung der Temperatur, die durch Kohlensäure hervorgebracht wird, wenn sie plötzlich aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand übergeht.* Lässt man die flüssige Kohlensäure in einem Strahle auf die Kugel eines Alkoholthermometers fallen, so sinkt diess plötzlich bis auf — 90°.

Die erkältenden Wirkungen jedoch, bemerkt hier Herr Thilorier, entsprechen nicht dieser Temperaturerniedrigung, ein Umstand der sich durch den beinahe absoluten Mangel an Leitungsvermögen, und der geringen Wärmecapacität der Gase erklären lässt. So ist die Intensität oder die Tension der Kälte ungeheuer, aber die Wirkungssphäre ist blos auf den Berührungspunct beschränkt; so gefriert das Quecksilber auch nur dann, wenn es in sehr kleiner Menge vorhanden ist, und bringt man den Finger in den Flüssigkeitsstrahl, so fühlt man ein lebhaftes Brennen, aber die Wirkung beschränkt sich blos auf die Epidermis. Wenn Gase keine grosse Kälte hervorbringen können, so ist es nicht ebenso bei den Dämpfen, deren Leitungsvermögen und Capacität für Wärme viel grösser sind. Daher war ich der Meinung, dass, wenn eine permanente Flüssigkeit, wie Aether zum Beispiel, unter die nämlichen Bedingungen der Expansibilität wie die tropfbarflüssig gemachten Gase versetzt werden könnte, man eine viel grössere erkältende Wirkung erhalten würde, als die ist, welche man mittelst tropfbarflüssiger Kohlensäure hervorbringt. Zur Erreichung dieses Resultats handelte es sich darum, den Aether explosiv zu machen, was mir ganz leicht durch eine Mengung von Aether und tropfbarflüssiger Kohlensäure glückte. In dieser innigen Verbindung der beiden Flüssigkeiten, die sich in jedem Verhältnisse mit einander vereinigen, ist der Aether bei dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke keine permanente Flüssigkeit mehr, sondern ist, wie ein tropfbarflüssig gemachtes Gas, explosibel geworden, ohne dabei eine der Eigenschaften, die sie als Dampf besitzt, wie die Leitungsfähigkeit und Capacität für Wärme, zu verlieren. Die Wirkungen, die durch einen mit diesem explosibeln Aether hervorgebrachten Dampfstrom erzeugt werden, sind merkwürdig; wenige Secunden sind hinreichend, um 50 Grammen Quecksilber in einer Glaskugel gefrieren zu machen. Bringt man seinen Finger in den Strahl, der aus diesem wahrhaften Kälte-Löthrohr (*chalumeau de froid*) hervor-

kommt, so ist die Empfindung fast unerträglich, und scheint sich weit über den Punct hinaus zu erstrecken, wo dieser Flüssigkeitsstrahl mit dem Finger in Berührung kommt. Den Aether gedenke ich durch Schwefelkohlenstoff zu ersetzen, und hege keinen Zweifel, dass die dann erhaltenen Wirkungen noch grösser sind.

(Die zur Wiederholung dieser Versuche ernannten Commissarien waren die Herren Thénard, Dulong und Arago.)

2. Ueber die feste Kohlensäure.

Bald nach seinem ersten Schreiben kündigte Herr Thilorier, am 12. October, der Akademie in einem zweiten an, dass es ihm gelungen sei, die gasförmige Kohlensäure in einen festen Körper zu verwandeln. Der Inhalt des Schreibens ist folgender:

Diess erste Beispiel, wo ein Gas fest und starr geworden ist, ist um so merkwürdiger, als diess gerade bei einem von den Gasen der Fall ist, welche die grösste mechanische Gewalt erfordern, um tropfbarflüssig zu werden, und die mit der grössten Schnelligkeit ihre ursprüngliche Form wieder annehmen, sobald der Druck aufhört.

Die Kohlensäure, gasförmig bei gewöhnlicher Temperatur und Druck, tropfbarflüssig bei 0° unter einem Druck von 36 Atmosphären, wird fest bei einer Temperatur, die fast 100 Grad unter dem Schmelzpunct des Eises liegt, und erhält sich in diesem neuen Zustande einige Minuten lang an freier Luft, ohne dass man nöthig hat, irgend einen Druck darauf wirken zu lassen. Während im flüssigen Zustande ihre Spannkraft sich so energisch äussert, dass ein Gramm davon eine eben so starke Explosion, als das gleiche Gewicht Pulver hervorbringt, ist dieselbe im festen Zustande gänzlich Null, und der neue Körper verschwindet unmerklich durch eine langsame Verdunstung. Dieses Festwerden geschieht durch den Umstand selbst, dass die flüssige Säure plötzlich gasförmig wird, so dass also die Annäherung der Moleküle, welche den festen Zustand ausmacht, durch die Expansion einer Flüssigkeit bewirkt wird, welche augenblicklich einen Raum einnimmt, der 400 Mal grösser ist, als der ursprüngliche.

Um die Kohlensäure fest zu erhalten, lässt man einen Strom

tropfbarflüssiger Kohlensäure in ein kleines Glaskölbchen fallen; diess füllt sich sogleich und fast gänzlich mit einer weissen, mehlartigen und flockigen Substanz, die so stark an den Wandungen des Gefässes anhaftet, dass man sie nur durch Zerbrechen desselben davon trennen kann. Ein Stückchen dieser Substanz, leise mit dem Finger berührt, gleitet schnell auf einer polirten Oberfläche hin, gleichsam als wenn es durch eine gasförmige Atmosphäre getragen würde, die es auch ununterbrochen bis zu seinem gänzlichen Verschwinden umgiebt. Bringt man einige Decigrammen dieser Substanz in ein kleines Fläschchen, und verschliesst diess luftdicht, so füllt sich das Innere mit einem dicken Dampfe, und der Stöpsel wird alsbald mit Heftigkeit herausgetrieben. Diese Verdunstung geschieht vollständig, und es bleibt nur in seltenen Fällen eine geringe Spur von Feuchtigkeit zurück, die der Einwirkung der Luft zugeschrieben werden muss.

Die Schnelligkeit und grosse Menge, in welcher sich die feste Kohlensäure in Höhlungen erzeugt, wo weder Luft noch Wasserdampf, den sie aufgelöst enthält, hineindringen können, geben ihr einen Charakter, über dessen Natur keine Täuschung Statt finden kann; indessen war das Fremdartige der Thatsache doch so gross, dass ich selbst vor dem Versuche, der in Gegenwart der Commission Statt fand, keine vollständige Idee von der Natur dieses Productes hatte. Ausserdem fängt der Einfluss der Kälte auf die flüssige Kohlensäure, deren Expansivkraft bei ungefähr 100° unter 0°, so vernichtet erscheint, bei einer viel erhöhtern Temperatur sich zu äussern an. Diese Expansivkraft, welche bei 0° 36 Atmosphären beträgt, ist schon bei — 20° C. bis auf 26 Atmosphären gesunken.

Ich glaube hinzufügen zu müssen, bemerkt Herr Thilorier am Schlusse seines Schreibens, dass die Bestimmung von — 100°, die ich als den Punct bezeichne, wo die flüssige Kohlensäure fest wird, keine hypothetische ist. Bei dem Versuche, den ich in Gegenwart der Commission anstellte, sank das Alkohol-Thermometer bis auf — 87°. Fügt man hierzu 6°, um die die Flüssigkeit sich zusammengezogen haben würde, wenn die ganze Thermometerröhre der kältenden Einwirkung hätte ausgesetzt werden können, so erhält man als die wirkliche Temperatur — 93°, eine Zahl, die noch nicht das

Maximum der Wirkung der ausströmenden tropfbarflüssigen Kohlensäure sein kann.

(Die zur Wiederholung dieser Versuche ernannten Commissarien sind die Herren Arago, Thénard und Dulong.)

II.

Ueber die Menge Kohlensäure in der atmosphärischen Luft,

von

Henry Hough Watson.

(Aus dem Report of the fourth meeting of the british association. S. 583.)

Der Verfasser beschränkte anfangs seine Versuche vornehmlich auf die Menge Kohlensäure in der atmosphärischen Luft der Stadt Bolton, und dann wählte er, um den Unterschied in der Qualität zwischen der atmosphärischen Luft in ihrer natürlichen Reinheit, und einer wie die von Bolton, welche, wie man weiss, künstlich geschwängert ist, aufzufinden, Horrocks Moor, einen drei Meilen nordwestlich von Bolton gelegenen Ort, der, wie er durch barometrische Messungen gefunden hatte, 584 Fuss höher liegt. Seine übrigen Versuche machte er mit Luft von diesem Orte, ausgenommen dass er drei Mal während seiner Untersuchung Luft von dem Gipfel von Winter Hill anwendete.

Winter Hill liegt fünf bis sechs Meilen nordwestlich von Bolton, und ungefähr eine Meile nordöstlich von dem wohl bekannten Xirington Pike; es liegt ungefähr 1211 Fuss höher als Bolton.

Der Verfasser giebt seinen ersten Versuch als ein Beispiel seiner analytischen Methode. Eine Flasche, welche 188,400 Gran Wasser fasste, wurde durch wiederholtes Hineinblasen mit einem Handblasebalge, mit Luft gefüllt, und es wurden in dieselbe 480 Maassgran solches Kalkwasser gegossen, das 460 Maassgran Probeschwefelsäure zur Neutralisirung erfordert, und die Probesäure war von der Beschaffenheit, dass Schwefelsäure von 1,135 specifischem Gewichte $^1/_{100}$ derselben ausmacht. Es wurden 520 Maassgran reines Wasser hinzugesetzt.

Die Mündung der Flasche wurde fest verschlossen und die Flüssigkeit wurde nach häufigem und gutem Umschütteln (was in den meisten Fällen eine Woche lang oder noch länger täglich geschahe), nebst dem Spülwasser der Flasche filtrirt. Sie erfordert dann zu ihrer Neutralisation blos 270 Maassgrane $^1/_{100}$ Probesäure. Diess beträgt 190 Maassgrane weniger, als dazu erforderlich gewesen wäre, ehe die Flüssigkeit in die Flasche gebracht wurde.

Wenn nun 100 Maassgran Schwefelsäure von 1,135 spec. Gewicht gleich $17^1/_2$ Gewichtsgranen wirklicher wasserfreier Schwefelsäure sind, so sind 190 Maassgrane der $^1/_{100}$ Probesäure gleich 0,3325 Gewichtsgran wirklicher Schwefelsäure. Nimmt man nun das Atomengewicht der Schwefelsäure zu 35, und das der Kohlensäure zu 19,4 an, so ist 0,3325 Gran Schwefelsäure gleich 0,1843 Gewichtsgran Kohlensäure, oder gleich 0,3921 Kubikzoll.

Zieht man 1000, das Volumen der in die Flasche gebrachten Flüssigkeit, von 188400, dem Inhalte der Flasche, ab, so erhält man 187400, die Zahl der Maasstheile der angewendeten Luft, = 742,3 Kubikzolle.

Nun ist 742,3 : 0,3921 = 10000 : 5,282.

Dafür enthielten in diesem Falle 10000 Raumtheile Luft 5,282 Raumtheile Kohlensäure.

Verzeichniss der mit der Luft der Stadt Bolton angestellten Versuche.

Zeit der Füllung der Flasche mit Luft.	Ob ein schöner Tag oder ein Regentag war, an dem die Flasche mit Luft gefüllt wurde.	Anzahl der schönen Tage od. d. Regentage vor dem, an welchem d. Flasche gefüllt wurde.	Temperatur zur Zeit der Füllung der Flasche.	Anzahl der Raumtheile Kohlensäure in 1000 Raumtheilen Luft.
1832. Sept. 28. Nachmit. 1/2 6 Uhr.	schön.	8 schöne Tage		5,282
Oct. 5. Mittags 1 Uhr.	regnerisch.	1 schöner Tag	530	5,282
Oct. 11. Morgens 10 Uhr bis 3 Uhr Nachmittags.	regnerisch.	4 nasse Tage	60	5,282
Oct. 13. Mittags.	regnerisch.	6 nasse Tage	57	4,448
Dec. 31. Mittags	regnerisch	8 regnerische Tage	38	5,282
1833. Febr. 2. um 10 Uhr Abends	ein wenig Regen Abends	1 schöner Tag	35	5,559
März 9. um 1/4 4 Uhr Nachmitt.	Schnee	2 schöne Tage	*)	5,000
April 30. um 1/2 7 Uhr Morgens	des Morgens schön	4 regnerische Tage	38	8,620
Mai 7. Mittags	schön	3 schöne Tage	75	5,000
Mai 9. um 2 Uhr Nachmittags	schön, bis das Glas gefüllt war	5 schöne Tage	74	4,196
Mai 11. um Mitternacht	schön	2 nasse Tage	54	5,559
Mai 15. um 1/4 7 Uhr Morgens	regnerisch	1 schöner Tag	60	4,739
Mai 18. um Mitternacht	schön	1 nasser Tag	51	6,393
Mai 29. Mittags	schön	9 schöne Tage	60	5,888
Juni 4. Abends 9 Uhr	regnerisch	2 nasse Tage	56	4,196
Juni 11. Abends 10 Uhr	regnerisch	1 schöner Tag	51	4,196
Juli 23. um 1/2 2 Uhr Nachmitt.	regnerisch	5 nasse Tage	57	5,000
Sept. 24. um 1/2 9 Uhr	regnerisch	1 schöner Tag	58	6,393
Dec. 14. Mittags	regnerisch	1 nasser Tag	46	4,440
			Mittelzahl der obigen 19 Versuche:	5,300

*) Bei diesem und dem ersten Versuche wurde die Temperatur nicht beobachtet.

Verzeichniss der mit Landluft gemachten Versuche.

Ort, wo die Flasche mit Luft gefüllt wurde.	Zeit der Füllung.	Ob bei d. Füllung ein schöner Tag od. ein Regentag war.	Anzahl d. schönen Tage od. Regentage vor d. Füllung.	Temperatur bei der Füllung.	Gegend, von welcher der Wind am Tage d. Füll. herkam.	Anzahl der Raumthl. Kohlens. in 10000 Raumthl. Luft.
Horrocks Moor	1833 Aug. 1. um $\frac{1}{2}$8 Uhr Abends	schön	2 schöne Tage	61°	Nord	3,890
Winter Hill	Aug. 8. um 3 Uhr Nachm.	schön	2 schöne Tage	55	West	4.448
Horrocks Moor	Sept. 6. um $\frac{1}{2}$3 Uhr Nachm.	schön	1 schöner Tag	65	Ost	4,739
Desgleichen	Sept. 14. um 3 Uhr Nachm.	regnerisch	3 nasse Tage	62	Nord	3,890
Desgleichen	Oct. 2. um 3 Uhr Nachm.	schön	2 schöne Tage	60	Nord-Nord-West	4,196
Desgleichen	Oct. 24. um 3 Uhr Nachm.	regnerisch	6 nasse Tage	52	Süd-Süd-West	4,448
Desgleichen	Nov. 6. um 2 Uhr Nachm.	regnerisch	4 nasse Tage	46	West u. sehr stark	3,614
Desgleichen	Dec. 6. um $\frac{1}{2}$3 Uhr Nachm.	regnerisch	9 nasse Tage	40	West u. sehr stark	3,614
Winter Hill	Dec. 25. um 1 Uhr Mittags	schön	12 nasse Tage	34	Nord-Nord-West	4,196
Horrocks Moor	1834. Jan. 2. $\frac{1}{4}$3 Uhr Nachm.	schön	7 nasse Tage	34	Nord	4,196
Desgleichen	Jan. 30. $\frac{1}{4}$3 Uhr Nachm.	regnerisch	1 schöner Tag	41	Süd-Ost	4,196*)
Winter Hill	Febr. 11. $\frac{3}{4}$3 Uhr Nachm.	schön	2 nasse Tage	40	West	4,196
					Mittelzahl der obigen 12 Versuche:	4,135.

Wenn der Wind von Westen und Nord-Westen herwehte, kam er von der See.

Des Verf. Versuche mit Landluft, von denen allein gleichförmige Resultate erwartet werden können, weichen sehr wenig von denen Saussure's ab, der als Mittelzahl von 100 Versuchen 4,15 fand. Indessen stimmt er mit Saussure nicht darin überein, dass er die bemerkbaren Verschiedenheiten bei seinen Versuchen der Verschiedenheit der Jahreszeiten und dem trocknen oder feuchten Wetter (in welcher Hinsicht, wie die Tabelle darlegt, dieselben keine Uebereinstimmung zeigen), sondern vielmehr den bei den Versuchen nothwendig entstehenden Irrthümern zuschreibt.

*) Diese Luft wurde während eines dichten Nebels in die Flasche gefüllt.

III.

Ueber die Eigenschaften der trocknen Schwefelsäure,

von

AIMÉ.

(Journal de Pharmacie No. II, Février 1835.)

In der letzt verflossenen Zeit hat man mit Holzgeist alle die Versuche wiederholt, die früher mit Alkohol angestellt wurden, und ist dabei zur Entdeckung einer Reihe von Körpern gelangt, die sehr wichtig für das Studium der Isomerie sind, sowohl wegen der Leichtigkeit ihrer Darstellung, als der Reinheit, mit der einige derselben krystallisiren. Diese Resultate bewogen mich zu dem Versuche, ob man nicht aus Sumpfluft Aether oder Alkohol bilden könnte. Zu diesem Zwecke versuchte ich dieses Gas durch wasserhaltige Schwefelsäure absorbiren zu lassen, in der Hoffnung, dass, weil der Doppeltkohlenwasserstoff mittelst Schwefelsäure und Baryt in Aether umgewandelt werden kann, auch ein ähnlicher Fall mit der Sumpfluft Statt finden würde, aber es wurde nicht die geringste Menge davon absorbirt. Ich nahm daher meine Zuflucht zu einem andern Mittel, und wendete statt wasserhaltiger Schwefelsäure wasserfreie an, aber der Erfolg war wie früher; indessen war die Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf den Doppeltkohlenwasserstoff sehr lebhaft. Es fand nämlich eine beträchtliche Absorption, Zersetzung, Bildung von Wasser, schwefliger Säure und ein Absatz von Kohle Statt. Diese Verschiedenheit in der Reaction giebt ein ziemlich bequemes Mittel ab, das Doppeltkohlenwasserstoff vom Einfachkohlenwasserstoff zu trennen, und die Anwendung der wasserfreien Schwefelsäure ist der des Chlors vorzuziehen, da letzteres den Einfachkohlenwasserstoff zersetzt.

Die käufliche trockne Schwefelsäure, mit der ich meine Versuche angestellt habe, enthält nach der Angabe einiger Chemiker eine gewisse Menge Wasser, mit der sie verbunden ist. Wäre sie vollkommen trocken gewesen, so würde man bei ihrer Anwendung dieselben Resultate, wie mit der gewöhnlichen trocknen Säure erhalten haben.

Ueberrascht von dem Umstande, dass zwei aus denselben Elementen, Wasserstoff und Kohlenstoff, gebildete Körper, so

verschiedenes Verhalten bei Einwirkung der Schwefelsäure darauf zeigen könnten, beschloss ich das Verhalten der verschiedenen Wasserstoffverbindungen in Contact mit derselben Säure zu prüfen.

Ich unterwarf die verschiedenen Phosphorwasserstoffarten demselben Versuche, und erhielt ziemlich merkwürdige Resultate.

Denn als ich Phosphorwasserstoffgas im Maximo über Quecksilber in eine Eprouvette hatte treten lassen, und dann ein kleines Fläschchen mit trockner Schwefelsäure, welches ich in der Eprouvette öffnete, hinzubrachte, sah ich gelbe Dämpfe sich bilden und an den Wänden niederschlagen. Tages darauf waren aus diesem gelben Staube violette Tropfen entstanden, und das Fläschchen mit Schwefelsäure enthielt eine indigoblaue Flüssigkeit. Das Phosphorwasserstoffgas im Maximo war dabei in Einfachphosphorwasserstoffgas übergegangen.

Ich versuchte diese eigenthümliche Verbindung durch Erhitzung des Phosphors mit trockner oder wasserhaltiger schwefliger Säure wieder hervorzubringen, erreichte aber meinen Zweck nicht. Wurde Phosphor mit trockner Schwefelsäure zusammengebracht, so fand nach einiger Zeit eine Entzündung, Bildung von schwefliger Säure und Phosphorsäure Statt. Ich bin indessen der Meinung, dass die blaue Verbindung, die ich erhielt, keinen Wasserstoff enthält.

Bei dem Einfachphosphorwasserstoffgas bemerkte ich keine Wirkung, da ich nicht lange genug damit operirt hatte; indessen ist es wahrscheinlich, dass dieselben Erscheinungen, wie bei dem Phosphorwasserstoffgas im Maximo Statt finden würden.

Auch das Arsenikwasserstoffgas wurde zersetzt; es entstand ein Absatz von Arsenik, der sich in Arseniksäure verwandelte, und dabei eine entsprechende Menge schwefliger Säure bildete.

Mit dem Selentellurwasserstoff u. s. w. habe ich keine Versuche angestellt; es ist wahrscheinlich, dass ich mit diesen verschiedenen Körpern, Resultate ähnlicher Art erhalten haben würde. Nach Untersuchung dieser neutralen Wasserstoffverbindungen beschäftigte ich mich nun mit den sauren Verbindungen desselben. Ich fing mit der Chlorwasserstoffsäure an,

einem Körper, der leicht darzustellen und rein zu erhalten ist. Brachte ich das Fläschchen mit Säure in die Eprouvette, worin das Gas war, so nahm ich eine merkbare Verminderung seines Volumens wahr. Die Eprouvette füllte sich dabei bald mit Quecksilber, ich liess nun von Neuem Gas hinzutreten, und die Absorption dauerte immer noch fort, ja ich brauchte 6 — 7 Eprouvetten voll dazu. Die Schwefelsäure, welche vorher fest war, wurde dabei flüssig, vollkommen klar, durchsichtig und durchaus nicht gefärbt. Ich versuchte nun, ob der nämliche Umstand mit wasserhaltiger Schwefelsäure Statt finden würde, aber es geschah nicht die geringste Absorption. Da der Versuch mit Chlorwasserstoffsäure geglückt war, so wiederholte ich ihn mit Brom- und Jodwasserstoffsäure, und erhielt denselben günstigen Erfolg, nur war ich genöthigt, den Versuch etwas abzuändern. Denn ich musste mich einer Kautschukblase bedienen, um darin die Gase aufzusammeln. Die Verbindungen, die ich dabei erhielt, waren roth und rothbraun gefärbt.

Endlich stellte ich noch einen Versuch mit Stickstoffoxyd an, und fand, dass auch dieses absorbirt wurde. Diess sind die hauptsächlichsten Resultate, die ich mit Schwefelsäure erhalten konnte. So unvollständig nun auch diese Untersuchungen sind, so zeigen sie doch, dass dieser Körper bei gewissen Analysen nützlich werden kann, und aus diesem Grunde glaubte ich das, was ich hierüber beobachtet habe, mittheilen zu müssen.

IV.

Ueber die Mittel, die Gegenwart der schwefligen Säure in der käuflichen Salzsäure zu erkennen,

von

J. Girardin,

Professor der Chemie zu Rouen.

(Journal de Pharmacie No. IV. Avril 1835.)

Die Salzsäure, welche die Sodafabricanten in so grosser Menge gewinnen, und unmittelbar in den Handel liefern, ist bei weitem noch nicht rein, nicht etwa, dass man vorsätzlich fremde Körper zusetzte, wie diess häufig bei mehreren andern Säuren geschieht, sondern es rührt dieser Umstand von

der Bereitungsart und der Unreinheit der dazu verwendeten Materialien her.

Sie ist immer durch Eisenchlorid gelb gefärbt, was von der Einwirkung des salzsauren Gases auf die Metallcylinder, in denen sie entwickelt wird, herrührt. Oft enthält sie auch Chlor und salpetrige Säure, die ebenfalls zu ihrer Färbung beitragen. Die Gegenwart dieser beiden Körper kommt von dem Seesalz her, dessen man sich zur Gewinnung der Salzsäure bedient; dieses enthält nämlich salpetersaure Salze, die zu gleicher Zeit mit dem ersteren durch die Schwefelsäure zersetzt werden, und Salpetersäure bilden, welche beim Zusammentreffen mit der freigewordenen Salzsäure Königswasser giebt, d. h. Wasser, Chlor und salpetrige Säure; dieselben sind aber nur in sehr geringer Menge in der flüssigen Salzsäure enthalten. Gewöhnlich sind darin noch Schwefelsäure in abwechselnden Mengen, oder kleine Quantitäten schwefelsauren Natrons und Kalks. Endlich wird sie häufig noch verunreinigt durch schweflige Säure. Dieselbe rührt nach Einigen davon her, dass das Seesalz, welches unbesteuert an die Sodafabricanten geliefert wird, durch die Steuerbeamten absichtlich mit mehr oder weniger bituminösen Substanzen und Kohle vermengt wird, welche letztere eine gewisse Menge Schwefelsäure zersetzen, und sie in schweflige Säure verwandeln. Nach Andern aber entsteht sie durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Cylinder bei einer gewissen Temperatur. Die letztere Meinung ist die wahrscheinlichere, denn nicht alle Arten käuflicher Salzsäure enthalten schweflige Säure, was nothwendig der Fall sein müsste, wenn die Ursache ihrer Bildung von der Gegenwart organischer Substanzen und Kohle im Seesalz herrührte. Ja, es giebt Salzsäure aus einer und derselben Fabrik, die bald mit schwefliger Säure verunreinigt, bald frei davon ist, ein Umstand, der hinlänglich beweiset, dass die Bildung dieser letztern einzig nur von einer schlechten Bereitungsart abhängt. Man weiss, dass die Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur lebhaft das Gusseisen angreift, und sich dabei viel schweflige Säure entwickelt. Nun aber hat man in den Fabriken am Ende der Operation die Gewohnheit, die Cylinder ein wenig stark zu erhitzen, um die vollständige Zersetzung des Seesalzes zu bewirken, und ist dann von diesem nur noch sehr wenig übrig, so wirkt die

überschüssige Schwefelsäure auf das Metall und zersetzt sich. Wird also auf diese Weise verfahren, so bildet sich dabei mehr oder weniger schweflige Säure, oder es kann auch sogar geschehen, dass keine merkbare Spur davon wahrzunehmen ist. Bemerkenswerth ist es, dass mit schwefliger Säure geschwängerte Salzsäure kein Chlor enthält, weil die beiden Gase nicht gleichzeitig neben einander im Wasser existiren können, ohne sich durch Zersetzung desselben in Schwefelsäure und Salzsäure zu verwandeln.

Von allen Körpern, deren Vorkommen in der käuflichen Salzsäure möglich ist, ist ohne Zweifel die schweflige Säure der nachtheiligste. Diess ist vorzüglich der Fall, wenn man die käufliche Salzsäure zur Darstellung von Chlor und chlorigsauren Salzen, des Zinnsalzes, der Schwefelwasserstoffsäure anwendet, wo sich die Uebelstände, die durch die Anwesenheit der schwefligen Säure entstehen, bemerkbar machen. Daher ist es also äusserst wichtig, genaue und bequeme Methoden zu haben, wodurch sich die geringsten Spuren dieser Säure erkennen lassen.

Ist sie in beträchtlicher Menge darin enthalten, wie diess der Fall ist bei gewissen Salzsäuren von Rouen und einigen andern, die zu Paris im Handel vorkommen, so können auch diejenigen sie leicht erkennen, die die Geschicklichkeit haben, diese Producte nach der braunen Farbe, dem getrübten Ansehen und dem pikanten widrigen Geruch dieser Säuren zu taxiren. Kommt sie aber nur in geringer Menge vor, so würde man ihre Gegenwart nicht durch diese empyrischen Charaktere darzuthun wissen. Hier muss man durchaus seine Zuflucht zu chemischen Mitteln nehmen. Unglücklicherweise sind nun aber die bis jetzt zu diesem Zweck angegebenen Methoden unbequem und ausserdem noch ungewiss. Die eine davon, welche die Herrn Bussy und Boutron-Charlard in ihrem Traité des moyens de reconnaître les falsifications des drogues simples et composées (page 17) angeführt haben, besteht darin, die Salzsäure mit Barytwasser zu sättigen, das man vorher mit dem Drei- oder Vierfachen seines Gewichts destillirten Wassers verdünnt hat. Hierbei entsteht ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt, der, wiederholt mit Wasser ausgewaschen, um das Chlorbaryum davon abzuschei-

den, bei nachheriger Uebergiessung mit concentrirter Schwefelsäure den Geruch nach schwefliger Säure entbindet. Abgesehen von der Zeit und Handgeschicklichkeit, welche dieser Versuch erfordert, und welche allein schon hinreichen würden, die Fabricanten davon abzuschrecken, hat sie noch den Uebelstand, dass, um solche kleine Mengen von schwefliger Säure, um welche es sich hier handelt, zu erkennen, ein ziemlich scharfes Geruchsorgan dazu gehört, welches bei den praktischen Chemikern oft bedeutend abgestumpft ist.

Eine andere Methode ist von Herrn Chevreul in den Leçons de chimie appliquée à la teinture (XI. Leçon, page 15) vorgeschlagen worden.

Dieser gelehrte Chemiker fand 1812 (Annales de chimie tom. 83. pag. 181), bei Gelegenheit einer Untersuchung über schwefligsaures Kupfer, dass, wenn man schwefligsaures Kali zu einem Kupferoxydsalze giesst, ein gelber Niederschlag aus doppelt schwefligsaurem Kali und Kupferoxydul entsteht, welcher im Wasserbad erhitzt, sich in schwefligsaures Kali, das sich auflöst, und in schwefligsaures Kupferoxydul zersetzt, welches unlöslich ist, und dann roth gefärbt erscheint. Von dieser Thatsache ausgehend, schloss Herr Chevreul, dass, wenn die käufliche Salzsäure eine merkliche Menge schwefliger Säure enthielte, es zu ihrer Entdeckung hinreichend sein würde, dieselbe zuerst mit Kali zu übersättigen, und darauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer zu vermischen, weil sich dann ein gelber Niederschlag bilden und derselbe beim Erhitzen schnell roth werden würde.

Aber diese theoretischen Speculationen werden keineswegs durch die Praxis bestätigt. Denn in der That wird die Methode des Herrn Chevreul, obschon sehr gut zur Unterscheidung von freier, oder an Basen gebundner schwefliger Säure, doch unzureichend, wenn es sich darum handelt, schweflige Säure in der Salzsäure aufzufinden. Diesen Versuch haben wir vielmal mit der Salzsäure angestellt, die sehr reichlich schweflige Säure enthielt, aber nie gelang es uns, die von Herrn Chevreul angegebene Reaction zu erhalten. Der Zusatz von schwefelsaurem Kupfer, oder irgend einem andern Kupfersalze zu diesen durch Kali neutralisirten Säuren, bewirkt keinen Niederschlag, oder wenn die Flüssigkeiten concentrirt sind, bildet

sich ein schwacher bläulicher Niederschlag, dessen Farbe durchs Sieden nicht verändert wird.

Herr Gay-Lussac war der erste, der 1813 (Annales de Chimie t. 85. pag. 206) das rothe schwefelsaure Mangansalz als das beste Reagens zur Erkennung, ob ein Körper fähig wäre, sich höher zu oxydiren, empfahl. Dieses Salz, das einige als schwefelsaures Manganoxyd, -oxydul (schwefelsaures Mangan), andere als schwefelsaures Manganoxyd, und noch andere als schwefelsaures Manganoxydul, gemengt mit Uebermangansäure ansehen, erhält man bekanntlich, wenn ganz fein geriebenes Manganoxyd mehrere Tage lang mit concentrirter Schwefelsäure digerirt wird; man erhält dann eine schön roth gefärbte, sehr saure Flüssigkeit, die das in Rede stehende Salz aufgelöst enthält. Alle brennbaren Körper, die grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, organische Substanzen, Säuren, die noch das Bestreben haben, sich höher zu oxydiren, wie die schweflige, phosphorige, salpetrige Säure, zerstören ihre schöne Farbe, indem sie es zu einem Oxydulsalze reduciren.

Man würde also dasselbe anwenden können, um die Anwesenheit von schwefliger Säure in der Salzsäure aufzufinden, weil einige Tropfen dieser rothen Flüssigkeit zu derselben gebracht, plötzlich entfärbt werden, so gering auch die Menge der darin enthaltenen schwefligen Säure sein sollte. Aber die Anwendung dieses Reagens in diesem Falle, bietet nicht alle die Vortheile dar, die es beim ersten Anblick zu haben scheint. Denn erstlich ist diess Salz, wie alle rothe Mangansalze, wenig beständig, da es sich mit der Zeit an der Luft und auch augenblicklich bei Zusatz von Wasser entfärbt; dann hat es aber ausserdem noch den Uebelstand, dass seine Farbe durch salpetrige Säure ebenso, wie durch schweflige Säure zerstört wird; und es würde dann eine Salzsäure, die salpetrige Säure enthielte, ein Fall, der, wie wir früher erwähnt haben, sehr oft Statt findet, ebenso auf dieses Reagens wirken, als wenn sie schweflige Säure enthielte, und dadurch Personen, die keine grosse Uebung in chemischen Operationen haben, zu einem irrigen Schlusse verleiten. Beständig durch die Gewerbtreibenden unsrer Stadt über die Reinheit der Salzsäuren aus den Fabriken zu Rathe gezogen, hielten wir es für nöthig, da wir auch

selbst eine grosse Menge davon zur Bereitung von Mineralwässern, in unserem zu diesem Behufe im grossen Maassstabe angelegten Etablissement zu Rouen consumiren, ein einfaches Verfahren aufzufinden, durch welches genau und sicher die geringsten Spuren der schwefligen Säure in der Salzsäure entdeckt werden könnten. Dasjenige, welches wir angeben wollen, vereinigt alle Bedingungen, um auch in den Händen der ungeschicktesten Personen gangbar zu werden; es ist in die Augen fallend, und äusserst leicht auszuführen. Seit zwei Jahren lehren wir es in unsern Vorlesungen, und nie hat es uns noch zu irrigen Schlüssen verleitet.

Diese Methode ist auf die Reaction gegründet, die das Zinnchlorür (das Zinnsalz des Handels) auf die schweflige Säure äussert. Pelletier der Vater, hat schon vor langer Zeit (Annal. de chimie t. 12. p. 231. 1792) gelehrt, dass, wenn es mit der letztern in Berührung kommt, es dieselbe desoxydirt und einen schönen gelben Niederschlag von Schwefel und Zinnoxyd giebt.

Man verfährt dabei folgendermaassen:

Man bringt ungefähr ½ Unze (16 Grammen) von der Salzsäure, die man untersuchen will, in ein Glas, fügt hierzu 2 bis 3 Quentchen (8 — 12 Grammen) ganz weisses, und von der Luft noch nicht zersetztes Zinnsalz, rührt das Ganze um, und setzt unter beständigem Umrühren das Zwei- oder Dreifache destillirten Wassers hinzu.

Enthält die Salzsäure keine schweflige Säure, so zeigt sich nach dem Zusatz des Salzes und des Wassers keine bemerkenswerthe Erscheinung; denn das erstere löst sich auf und die Flüssigkeit wird nur etwas trübe, in Folge der Einwirkung der Luft auf das Salz. Sobald aber diese Säure schweflige Säure enthält, so sieht man unmittelbar nach dem Zusatz des Zinnsalzes die Säure sich trüben, gelb werden, und wenn man das destillirte Wasser noch zugesetzt hat, spürt man sehr deutlich den Geruch nach Schwefelwasserstoff; dabei nimmt die Flüssigkeit eine braune Färbung an, und setzt einen Niederschlag von derselben Farbe ab. Diese Erscheinungen sind so in die Augen fallend, dass man keinen Augenblick über die Gegenwart oder Abwesenheit der schwefligen Säure in Ungewissheit sein kann.

Bisweilen kommt die braune Färbung erst nach Verlauf einiger Minuten zum Vorschein; sie ist aber dann um so tiefer, je grösser die Menge der anwesenden schwefligen Säure ist. Das Entbinden von Schwefelwasserstoff geschieht nur im Augenblick der Verdünnung mit Wasser. Lässt man die Flüssigkeit stehen, so setzt sich daraus ein gelbbrauner Niederschlag ab, der, wie wir uns überzeugt haben, eine Mengung aus Schwefelzinn mit Zinnoxyd ist.

Diese merkwürdige Reaction ist leicht zu erklären. Ein Theil des Zinnsalzes verwandelt sich auf Kosten des andern in Chlorid, während das so freigewordene Zinn auf die schweflige Säure auf die Art einwirkt, dass es zugleich Zinnoxyd und Einfach-Schwefelzinn zu bilden sucht. Was die kleine Menge Schwefelwasserstoff anbelangt, der sogleich nach dem Zusatz von Wasser zum Vorschein kommt; so rührt er von der Auflösung einer geringen Menge gebildeten Schwefelzinns in der vorhandenen Salzsäure her. Um die erwähnten Erscheinungen hervorzubringen, ist es wesentlich, das Zinnsalz mit der Salzsäure in Berührung zu bringen, bevor noch Wasser hinzugesetzt ist; denn verdünnte man die Säure zuerst, so würde durch den Zusatz jenes Salzes keine Färbung hervorgebracht werden.

Diese angegebene analytische Verfahrungsweise empfiehlt sich, wie man sieht, durch die Einfachheit und Genauigkeit, mit der sie ausgeführt werden kann; denn in einer Minute kann man sich ohne Mühe und Unkosten von der Reinheit einer Salzsäure überzeugt haben. Dieselbe ist so genau, dass $1/100$ schweflige Säure der Beobachtung nicht entgehen kann, wie wir uns durch verschiedene und wiederholt angestellte Versuche überzeugt haben. Alle diese Vortheile müssen ihre Anwendung ebensowohl in den Laboratorien als in den Fabriken allgemeiner einführen, und unsre Zöglinge haben diese Methode schon bei dem grössten Theile der Fabriken von Rouen in Gebrauch gebracht.

Später habe ich erfahren, dass mehrere Fabrikanten, welche schweflige Säure haltende Salzsäure erzeugen, erstere dadurch wegschaffen, dass sie in diese Säuren eine gewisse Menge Chlor streichen lassen, welches sie durch Zersetzung des Wassers in Schwefelsäure verwandelt; und da dieselbe weniger Nachtheile

hat, als die schweflige Säure, so sehen sie in ihrer Salzsäure weit lieber die erstere als die zweite, da diese den Absatz verhindert. Durch die Anwendung dieses Handgriffs erklärt sich auch der Umstand, dass gewisse käufliche Salzsäuren so viel Schwefelsäure enthalten.

Diess ist nun zwar für gewisse Fälle von keinem Belang, so z. B. wenn die Salzsäure zum Entbinden von Kohlensäure in den Mineralwasserfabriken Anwendung findet; aber in einigen andern hat es Uebelstände, wie z. B. bei der Bereitung von Zinnsalz, weil da viel schwefelsaures Zinn gebildet wird, das für den Fabricanten verloren ist.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Analyse des sogenannten Chloritspathes,*

von

O. Linné Erdmann.

Unter dem Namen *Chloritspath* hat Fiedler *) ein neues Mineral beschrieben, welches in Begleitung des Diaspor bei Kosoibrod im Ural vorkommt. Die chemische Untersuchung vorzüglich reiner Stücke dieses Minerals, welche von Herrn Dr. Fiedler selbst erhalten waren, gab mir folgende Resultate.

Verhalten vor dem Löthrohre. **)

Für sich in der Zange geglüht wird das Mineral anfangs dunkler, bei längerem Glühen endlich röthlichbraun, ohne Spuren von Schmelzung zu zeigen, das graugrüne Pulver desselben an der Luft geglüht, wird noch schneller röthlichbraun.

Im Kolben giebt es etwas alkalisch reagirendes Wasser, was indessen nur von dem anhängenden Eisenoxydhydrat herzurühren scheint.

In Phosphorsalz lösen sich sowohl ganze Stücke als das Pulver des Minerals langsam aber *vollkommen* mit Eisenfarbe auf. Die Perle wird beim Erkalten farblos, ohne ein Kieselskelett zu zeigen. Es ist mir durchaus nicht gelungen, den Kieselerdegehalt des Minerals mit Sicherheit vor dem Löthrohre zu erkennen.

*) Pogg. Annalen Bd. 25. 327.

**) Das von mir gefundene Verhalten weicht in mehreren wesentlichen Stücken von den Angaben des Herrn Dr. Fiedler über das Verhalten des Chlorithspathes vor dem Löthrohre ab. Ich kann indessen versichern, dass ich jeden Versuch mehrmals mit dem gleichen Erfolge wiederholt habe.

In Borax ist der Chloritspath mit dunkelgrüner Farbe löslich, die Farbe wird beim Erkalten heller.

Mit Soda auf Kohle behandelt schwillt das Mineral etwas an, auf Platinblech zeigen sich Spuren von Mangan.

Verhalten bei der Untersuchung auf nassem Wege.

Salzsäure und Salpetersäure mit dem geschlämmten Pulver gekocht, färben sich braun, was aber nur von anhängendem Eisenoxyd und Thonerdehydrat herzurühren scheint, da neue Portionen der Säure das Pulver nicht weiter verändern. Die zuerst abgegossene gelbbraune Auflösung giebt mit Ammoniak einen braunen Niederschlag, der sich durch Kali in Eisenoxyd und Thonerde zerlegen lässt. Wird das Pulver mit kohlensaurem Natron oder Kali geglüht, und die geglühte Masse mit Salzsäure digerirt, so löst sich anfangs das überschüssige Alkali mit Zurücklassung eines schwarzen Pulvers auf, das sich indessen bei starker Erwärmung endlich vollständig in der Säure löst. Wird die erhaltene Auflösung zur Trockne eingedampft, die trockne Masse aber mit Salzsäure übergossen und in Wasser wieder aufgenommen, so bleibt ein Rückstand von *Kieselerde*.

In der von der Kieselerde abfiltrirten Flüssigkeit giebt Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag.

Schwefelwasserstoffammoniak erzeugt darin einen schwarzen flockigen Niederschlag. Wird dieser in Salpetersalzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt, so erhält man einen braunen Niederschlag, der mit Kali gekocht, *Eisenoxyd* hinterlässt. In der alkalischen Lösung erzeugt Salmiak einen weissen Niederschlag, der mit kohlensaurem Ammoniak digerirt, keine Beryllerde an dasselbe abtritt. Eben so zeigt sich das erhaltene Eisenoxyd frei von allen, in kohlensaurem Ammoniak löslichen Basen. Die vom Niederschlage mit Ammoniak abfiltrirte Flüssigkeit giebt weder mit Kali noch mit Schwefelwasserstoffammoniak einen Niederschlag, eben so wenig konnten in der vom Niederschlage des Eisens und der Thonerde mit Schwefelwasserstoffammoniak abfiltrirten Flüssigkeit, nach Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoffammoniaks, mittelst kohlensaurem Ammoniaks oder durch Verdampfen auf Platinblech Spuren von Erden oder Alkalien aufgefunden werden.

Die Bestandtheile des Chloritspaths sind demnach blos *Kieselerde*, *Thonerde* und *Eisenoxydul* mit Spuren von *Mangan*.

Quantitative Analyse.

Das zur Analyse bestimmte Mineral wurde fein zerrieben, geschlämmt und das geschlämmte Pulver sodann, um alles anhängende Eisenoxydhydrat und Thonerdehydrat zu entfernen, mit erwärmter Salzsäure digerirt, ausgewaschen und getrocknet.

1) Ein Theil des auf diese Weise behandelten und scharf getrockneten Pulvers wurde in einer kleinen gewogenen Glasretorte geglüht, das Rohr sodann abgeschmolzen, nach dem Erkalten die Spitze abgebrochen und die Retorte wieder gewogen. 0,947 Gr. Chloritspath verloren auf diese Weise nur 0,004 Gr. Wasser.

2) 1 Gr. des Minerals wurde mit kohlensaurem Kali im Platintiegel geglüht, die geglühte Masse in Salzsäure aufgelöst und die Auflösung zur Trockne abgedampft. Beim Wiederauflösen hinterliess die eingetrocknete Masse 0,249 Kieselerde. Die von der Kieselerde abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag, der durch siedende Kalilauge, Ausfällung der gelösten Thonerde mit Salzsäure und kohlensaurem Ammoniak u. s. w. in 0,322 Eisenoxyd (= 28,890 Eisenoxydul) und 0,462 Thonerde zerlegt wurde.

3) 1,362 Gr. des scharfgetrockneten Minerals von einem andern Exemplar, das aber dem ersten genau glich, wurden mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und gaben, auf gleiche Weise behandelt wie die vorigen Versuche: Kieselerde 0,340 Gr., Eisenoxyd 0,474 Gr. (= 0,425 Oxydul), Thonerde (aus dem Verluste bestimmt) 0,540 Gr.

Das Mineral enthält demnach in 100 Theilen:

	nach Versuch 2.		nach Versuch 3.	
Kieselerde	24,900	(12,92 Ox.)	24,963	(12,95 Ox.)
Eisenoxydul	28,890	(6,57 -)	31,204	(7,10 -)
Thonerde	46,200	(21,57 -)	43,833	(20,46 -)
	99,990.		100,000.	

im Mittel:

Kieselerde	24,931	(Ox. 12,935)
Eisenoxydul	30,047	(- 6,835)
Thonerde	45,016	(- 21,015)
	99,994.	

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich genau den Formeln:

$$\ddot{A}l_3\ \ddot{S}i + \dot{F}e_3\ \ddot{S}i\ *)$$

oder:

$$2\ddot{A}l\ \ddot{S}i + \dot{F}e_3\ \ddot{A}l.$$

---

2) *Ueber die Phänomene und Producte eines niedern Grades der Verbrennung,*

von

C. J. B. Williams, M. D.

(Aus Report of the fourth meeting of the british association S. 588.)

Es muss schon oft die Bemerkung gemacht worden sein, dass, nach Auslöschung eines Lichtes im dunkeln Zimmer, wenn kein Funke auf der Oberfläche gelassen worden ist, der Docht einige Augenblicke schwach leuchtend zu sein fortfährt. Dieses Phänomen zog schon vor vielen Jahren des Verf. Aufmerksamkeit auf sich, und nach weiterer Untersuchung der Sache fand er, dass Wachs, Talg, Oel, Harz, Siegellack und viele andere entzündliche Zusammensetzungen im Dunkeln leuchten, wenn sie bis zu einem Puncte weit unter dem Rothglühen erhitzt werden. Eine Stange oder Masse von Eisen, die bis zum Glühen erhitzt und dann so weit abgekühlt wird, bis sie aufhört, an einem dunkeln Orte Licht von sich zu geben, bietet das passendste Mittel dar, Substanzen den zu diesem Phänomen erforderlichen Grad von Hitze zu ertheilen. Wenn kleine Stücken Wachs oder Talg auf dieses Eisen geworfen werden, so geben sie ein blasses bläuliches Licht von sich, das, wenn sich die Hitze der Glühhitze nähert, die Form einer leckenden Flamme annimmt. Verschiedene thierische und vegetabilische Oele, Harze, Lack, Kaoutchouk, Baumwolle, Hanf, Leinen, Papier, Kraftmehl, Stärke, Gummi, Seide, Tuch, Leder, Haare, Federn und fast alle verbrennliche Zusammensetzungen bieten dasselbe Phänomen in verschiedenen Graden dar. Bei Zukker findet es nur in sehr geringem Grade Statt. Kampher und andre flüchtige Substanzen, so wie ölbildendes Gas, zeigen gleichfalls Licht, wenn man den Dampf oder das Gas mit einem über sie gehaltenen heissen Eisen in Berührung bringt. Eine kur-

*) Vergl. noch dieses Journal Bd. IV. S. 127.

ze Darstellung der wesentlichsten dieser Thatsachen war in den Annals of Philosophy July 1823 gegeben. Der Verfasser hat kürzlich gefunden, dass einige derselben in den Phil. Transactions vom Jahre 1798 vom Herrn T. Wedgwood angegeben worden waren, der sie für eine Art von Entzündung hielt. Im Allgemeinen hat man jedoch das Leuchten seiner Natur nach für blosse Phosphorescenz gehalten, wie das Leuchten des Flussspathes und anderer Mineralien bei ihrer Erhitzung. Diese Substanzen geben, ohne den Zutritt von Luft und unter Wasser und Oel, Licht von sich, und die Ursache dieser sonderbaren Eigenschaft, die den Namen Phosphorescenz erhalten hat, ist gänzlich unbekannt. Nach Vergleichung dieses Phänomens jedoch mit dem der erhitzten entzündlichen Körper, sahe der Verfasser einen hinlänglichen Unterschied, um sie nicht für ähnliche zu halten, und dass das letztere von einem niedern Grade von Verbrennung herrühre.

Zur Untersuchung dieses Gegenstandes stellte er Versuche darüber an, ob das Licht sich auch zeigen würde, wenn die in Rede stehenden Körper ohne Berührung der Luft erhitzt werden. Wachs, Talg, und andere entzündliche Substanzen wurden in verschiedenen verschlossenen Röhren im Dunkeln erhitzt. Sie gaben nicht eher Licht von sich, bis die Röhren geöffnet wurden. Wenn nach abermaliger Verschliessung derselben die Hitze erhalten wurde, so entschwand das Licht nach und nach, kam aber wieder zum Vorschein, wenn die Röhren wieder für den Zutritt der Luft geöffnet wurden. Eine Papierrolle wurde in einer verschlossenen Röhre erhitzt, bis ein Theil davon verkohlt war, gab aber kein Licht von sich, wogegen ein äusserlich an die erhitzte Röhre angelegtes Stück Papier sogleich leuchtete. Etwas Talg in einem Kochlöffel erhitzt bis zum Leuchten, verlor sein Licht, als es in kohlensaures Gas gebracht wurde.

Da es auf diese Weise erwiesen war, dass die Abwesenheit des Sauerstoffes das Erscheinen des Lichtes verhinderte, so konnte man natürlich erwarten, dass der freie Zutritt dieses Elementes es vermehren würde. Es wurde etwas Wachs in einem Kochlöffel erhitzt, bis es im Dunkeln leuchtete, und als es in Sauerstoffgas gebracht worden war, wurde es glänzender, und wenn die Hitze beträchtlich geworden war, schlu-

es, obgleich kein Funke vorhanden war, in helle Flamme auf. Wachs, Lack, Cacaoöl, Talg, Samenöl, Schwefel und einige andre Substanzen konnten auf diese Weise in lichte Flamme gesetzt werden; bei Papier aber, so wie bei den meisten vegetabilischen Oelen, Seide u. s. w., wurde durch die Berührung des Sauerstoffes das blasse Licht blos glänzend.

Der Verfasser betrachtet es daher als erwiesen, dass das beobachtete Licht sich nicht durch Phosphorescenz erklären lasse, sondern von einer chemischen Wirkung zwischen der Luft und dem Gegenstande des Versuches abhänge, kurz dass es eine Art von Verbrennung sei. Die Körper, welche am meisten Licht von sich geben, sind Wachs, thierische Oele, Haare, Seide, Wolle, feines weisses Papier, baumwollene Fabricate, Aetherdampf, ölbildendes Gas und Schwefel. Einige von diesen Substanzen, wie Papier, Talg und Cacaoöl geben schon unter 300° in einem dunkeln Zimmer Licht von sich. Wachs erfordert eine Temperatur von wenigstens 400°, und darin liegt, wie der Verfasser bemerkt, der Grund, warum Wachslichter beim Brennen wenig oder gar keinen Geruch von sich geben, während bei Talglichtern die Theile nahe bei dem Dochte hinlänglich erhitzt werden, um die unvollkommene Verbrennung zu erleiden, welche bei einem nicht gehörig ausgelöschten Lichte den so unangenehmen Geruch verursacht. Der Grad der zu dieser langsamen Verbrennung nothwendigen Hitze kann darnach geschätzt werden, dass, sobald Oele oder andere zusammengesetzte entzündliche Substanzen Dämpfe von sich zu geben anfangen, sie im Dunkeln leuchten. Wenn daher Talg oder Oel in Berührung mit Luft bis zum Sieden erhitzt wird, so erleidet die Oberfläche wirkliche Verbrennung. Wird die Hitze noch weiter gesteigert, so erhöht sich das bleiche Leuchten zu einer leckenden Flamme, die unter den für die Anhäufung der Hitze günstigen Umständen in lichte Gluth aufschlägt. Es ist jedoch zu bemerken, dass dieser niedere Grad der Verbrennung hinsichtlich seiner Producte sich von der gewöhnlichen Verbrennung unterscheidet, und dass der Uebergang von der einen Art zur andern nicht allmählig, sondern plötzlich vor sich geht, und mit einer geringen Explosion begleitet ist.

Mehrere von den Metallen bieten das Phänomen des niedern Grades der Verbrennung dar. In den meisten Fällen wird die

Wirkung durch die schleunige Ueberziehung der Metalloberfläche mit Oxyd beschränkt; das Arsenik aber, dessen Oxyd flüchtig ist, umgiebt bei einer Temperatur, die dasselbe in Dampf verwandeln kann, eine blasse Flamme und diese dauert bis zur gänzlichen Verzehrung des Metalles fort. Die frischen Feilspäne von Zink, Eisen, Kobalt, Antimon, Wolfram und Kupfer leuchten augenblicklich, wenn sie auf noch nicht bis zum Rothglühen erhitztes Eisen geschüttet werden. Kalium bietet die Phänomene des niedern Grades der Verbrennung bei gewöhnlichen Temperaturen dar, und das schnelle Anlaufen seiner Oberfläche, wenn es zerschnitten oder gerieben wurde, ist wirklich von einer schwachen Lichtentwickelung begleitet, die bei Zunahme der Temparatur ein glänzenderes Licht giebt.

Das Licht dieses niedern Grades der Verbrennung verdient Beachtung, da es verschiedene Nüancen von blassem oder bläulichem Weiss darbietet. Es entsteht die Frage, woraus dieses Licht besteht. Gewöhnlich wird angenommen, dass das der gewöhnlichen Flamme aus ganz kleinen glühenden Theilen der verbrennlichen Substanz oder ihres Productes bestehe. Sir H. Davy dehnte diese Annahme sogar auf den niedern Grad der Verbrennung des Phosphors aus, indem er seine schwache Hitze der ausserordentlichen Kleinheit und Dünne der auf diese Weise zum Weissglühen gebrachten Theilchen der Phosphorsäure beimass. Der Verfasser ist der Meinung, dass, wenn diess die Ursache wäre, so würde sich gelegentlich eine rothe Farbe als Folge der Abkühlung dieser Theilchen bis zur Rothglühhitze zeigen. In den meisten gewöhnlichen Flammen kommt eine solche rothe Farbe vor, und ist besonders beim Tageslichte sichtbar, der Verfasser aber hat sie niemals bei dem niedern Grade der Verbrennung gesehen. Man hat gewöhnlich angenommen, dass der niedrigste Grad der leuchtenden Hitze dasjenige Roth habe, das von den Künstlern Kirschroth genannt wird, und der erste sichtbare Hitzgrad ist. Untersuchen wir jedoch die Phänomene des Glühens in einem sonst ganz dunkeln Zimmer, indem wir genau auf ein kleines von der Rothglühhitze sich abkühlendes Stück Eisen Acht geben, so finden wir, dass, ehe dasselbe zu leuchten aufhört, *es sein rothes Licht ganz verliert und ein blasses oder milchweisses zeigt.* Diess ist ge-

nau die Farbe des Lichtes des niedern Grades der Verbrennung nur dass letzteres schwächer ist.

Der Verfasser macht darauf eine kurze Vergleichung zwischen den Producten des niedern Grades der Verbrennung und denen der Gährung und Fäulniss, wobei er ein neues Verfahren zur Schnellessigbereitung andeutet. In diesem Falle lässt man einen Aufguss von Malz oder Würze durch einen mit Reisbündeln angefüllten Raum träufeln, so dass er in den Zwischenräumen derselben der Luft völlig ausgesetzt ist; und was oben als kalte Würze hineingegossen wird, kommt unten als heiser Essig binnen einer Stunde heraus.

---

3) *Ueber ein merkwürdiges Stück Bernstein,*

von

David Brewster.

(Aus Report of the fourth meeting of the british association S. 574.)

Dieses Stück Bernstein wurde von Herrn Swinton aus Indien mitgebracht und im Königreiche Ava gefunden. Es ist fast so gross wie ein Kinderkopf, und es scheint sich rücksichtlich seines Ansehens und seiner physischen Eigenschaften beträchtlich von dem gewöhnlichen Bernstein zu unterscheiden. Indessen unterscheidet es sich von allen Exemplaren von Bernstein, die der Verfasser gesehn, oder von denen er Beschreibungen gelesen hat, auf eine merkwürdige Weise dadurch, dass es von dünnen Adern einer krystallisirten mineralischen Substanz in verschiedenen Richtungen durchschnitten ist. Diese einander durchkreuzenden Adern sind zuweilen so dünn wie ein Blatt Papier und an andern Stellen sind sie ungefähr $\frac{1}{20}$ Zoll dick. Um die Natur des Minerales zu bestimmen, nahm der Verf. einen Theil der dicksten Ader heraus, erhielt durch Spalten ein kleines Rhomboëder und fand bei Ausmessung der Neigung seiner Ebenen, dass es kohlensaurer Kalk sei. Jedoch konnte er darüber nicht zur Gewissheit gelangen, ob es der Winkel des reinen kohlensauren Kalkes oder des kohlensauren Kalkes mit Magnesia sei.

Bei der nächsten Zusammenkunft hoffte der Verfasser einen weitläufigeren Bericht über dieses sonderbare Exemplar zu

liefern und ihn der Section vorzulegen; er glaubte aber, dass die eben erwähnte einzelne Thatsache geeignet wäre, viel Licht über den Ursprung des Bernsteins zu verbreiten, so dass hoffentlich diejenigen, welche Exemplare von dieser Substanz besässen, sich bewogen fühlen würden, dieselben mit Aufmerksamkeit, und besonders in Beziehung auf leere oder angefüllte Hohlungen und auf Adern oder Theile von fremder in der Masse etwa vorkommender Substanz zu untersuchen.

---

4) Meerwasser.

Wir theilen hier im Auszuge eine Analyse des Wassers aus dem mittelländischen Meer von Hrn. J. Laurens mit, und fügen zur Vergleichung eine andere, von den Hrn. Bouillon-Lagrange u. Vogel vor ungefähr 18 oder 20 Jahren angestellte, bei.

	Laurens.	Vogel.
	gramm.	gramm.
Wasser	100,00	100,00
Chlornatrium	2,722	2,51
Chlormagnesium	0,614	0,525
Schwefelsaure Magnesia	0,702	0,625
Schwefelsaurer Kalk	0,015	0,015
Kohlensaure Magnesia	0,019	0,015
Kohlensaurer Kalk	0,001	
Kohlensäure	0,020	-
Kali	0,001	-
Extractivstoff	Spuren	-
Jod*)	unbest. Menge	-
	Summa 4,094.	3,690.

Journal de Pharmacie No. II, Février 1835.

*) Diess ohne Zweifel als Jodkalium.

---

5) *Ueber einige neue in den Gaswerken von London erhaltene chemische Producte,*

von

Georg Lowe,

Ingenieur der chartered Gas-Company.

(Aus Report of the fourth meeting of the british association S. 582.)

Herr Lowe äusserte, dass er in Folge der in der letzten Versammlung geschehenen Anempfehlungen bewogen worden wäre, der Section einige Exemplare von Producten der Hitze, die in den Gaswerken von London erhalten worden wären, vorzulegen. Er wies ein schönes Exemplar von künstlichem Schwefelkies vor, das kubische und oktaëdrische Krystalle enthielt.

Diese werden durch eine lange anhaltende Wirkung des Feuers bei einer schwachen Rothglühhitze erzeugt und an der thonderdigen (aluminous) inneren Bekleidung der gegossenen eisernen Töpfe abgesetzt, in denen salzsaures Ammoniak zu den künstlichen Salmiakkuchen sublimirt wird.

Der rohe Salmiak enthält auch etwas schwefelsaures Ammoniak und der Thon wird bald mit salzsaurem Eisen gesättigt.

Herr Lowe war der Meinung, dass dieses künstliche Verfahren das doppelte Schwefeleisen in Krystallen hervorzubringen für den Geologen Interesse haben müsse, da sie einige Bestätigung für den vulkanischen Ursprung der Trappgesteine zu geben scheint, besonders in Beziehung auf die vom Professor Sedgwick und Herrn Murchison gemachte Bemerkung, dass thonerdehaltige Felsarten, wo sie mit basaltiger Substanz in Berührung stehen, nicht allein verhärtet sind, sondern auch Kieskrystalle enthalten.

Er zeigte auch an einem Stücke von einer abgenutzten gegossenen eisernen Retorte zahlreiche oktaëdrische Krystalle von Eisenoxydul, die durch lang anhaltende Hitze hervorgebracht worden waren. Gute Exemplare von diesen Krystallen sind sehr selten. In den Gaswerken, bei denen Herr Lowe angestellt ist, wird blos das beste Eisen und das von der zweiten Schmelzung gebraucht. Ein geschmiedeter eiserner Bolzen, auf welchen der Dampf bei einer lebhaften Rothglühhitze viele Stunden gewirkt hatte, zeigte eine krystallisirte Oberfläche.

Herr Lowe legte der Section gleichfalls Proben von reinem Berliner Blau und von einem blauen und grünen Pigmente vor, die aus dem abgesetzten Kalkwasser der Gaswerke erhalten waren.

Dieser Abfall wurde viele Jahre in die Themse abgelassen; neuerlich wird er unter den Rosten der Oefen verdampft und entweicht zum Theil zersetzt in den Schornstein. Jetzt kann er zu einem nützlichern Zwecke verwendet werden.

---

6) *Untersuchungen und Beobachtungen über den Werth der aus Knochen des Rindviehs mittelst des D'Arcet'schen Apparats bereiteten Brühe als Nahrungsmittel,*

vom

Professor Dr. Dieffenbach.

(Aus den Verhandlungen des Gewerbvereins in Preussen 1835, fünfte Lieferung.)

Die Schwierigkeit der Aufgabe selbst, so wie die begleitenden Umstände, die Verwickelung der Verhältnisse und endlich die Kürze der Zeit mögen mich entschuldigen, wenn ich etwas liefere, das wohl nur theilweise befriedigt. Was hier indessen steht, habe ich selbst gesehen und aus mündlichen Relationen sichrer Personen; aus Schriften habe ich nicht schöpfen wollen, da sich Manches seit ihrer Publication verändert hat.

Die Benutzung der Knochen zur Bereitung von Brühe, um damit Arme und Kranke in den Spitälern zu ernähren, wurde in neuester Zeit in Frankreich, und zwar besonders in Paris, durch Herrn D'Arcet wieder zur Sprache gebracht. Die Sache schien so plausibel, dass sie überall Anklang fand, und man sich beeilte, in mehrern grossen öffentlichen Anstalten D'Arcet'sche Apparate zur Bereitung der Brühe, und zwar für Hunderte von Personen, einzurichten. So wie nun die Sache von der einen Seite eifrig betrieben wurde, so erhoben sich von der andern so viele Zweifel, Widersprüche, Anfeindungen, dass mehrere Apparate ausser Thätigkeit gesetzt wurden und die Sache so in Abnahme kam, dass in Paris gegenwärtig nur noch zwei derselben in voller Thätigkeit sind. Der erste befindet sich im

Hopital St. Louis, wo er seit länger als vier Jahren nützlich ist, und täglich 800 Portionen Bouillon für Kranke und Genesende bereitet. Der zweite grössere D'Arcet'sche Apparat befindet sich in einem von einer Gesellschaft (Compagnie Parisienne) neuerdings schön eingerichteten Etablissement am Place de la bourse, und führt den Namen: Boucherie de viandes et parées, par contraction, Boucherie parée. Diese Anstalt steht mit keinem Krankeninstitut in Verbindung, sondern die hier bereiteten Suppen werden, so wie Fleisch, Fett u. s. w., in einem Laden verkauft; Fleisch und Fett nach dem Gewicht, wie beim Fleischer, die Bouillon aber wird wie Wein oder Milch gemessen.

Ich fing mit dem Wichtigsten an, d. h. mit dem Kosten und Schmecken. Ich versuchte die reine frisch bereitete Brühe und fand sie fade und unangenehm. Ich kann diesen Geschmack nicht näher bezeichnen, als wenn ich sage, er war dem ähnlich, wie erhitzte ausgekochte Knochen riechen, etwas seifenartig. Als ich mein Befremden über dieses Gericht ausdrückte, wurde ich zuerst davon unterrichtet, dass die Knochenbrühe immer mit schwacher Fleischbrühe gemischt werden müsse, um sie geniessbar zu machen, und wirklich sah ich umher dampfende Fleichkessel und grosse Gefässe mit Rindsbouillon. Man gab mir auch von dieser zu trinken, aber sie war so nüchtern und unschmackhaft, wie ich noch nie Fleischbrühe geschmeckt habe, und daher auch eigentlich ungeniessbar. Hierauf goss man mir Knochenbrühe und Bouillon, von jedem gleich viel, in ein Gefäss und liess mich diess kosten; augenblicklich war der Geschmack verändert, und gleichsam wie durch chemische Verbindung etwas Neues producirt. Ich wollte, um mich gegen Täuschung zu verwahren, auch das Urtheil anderer Personen vernehmen, die ganz unbefangen waren, z. B. das meiner Frau, aber alle stimmten völlig mit mir überein. Die Erkundigungen, welche ich im Hopital St. Louis eingezogen, sprachen überall zu Gunsten dieses Gerichts. Es waren nicht blos mehrere Aerzte, sondern auch Beamte und selbst Kranke. Letztere machten diese Aeusserungen auch in Abwesenheit der Aerzte und man weiss, dass der Patient in einem französischen Hospital frei ist und sagen kann, was er will, und es ihm frei steht, sich jeden Augenblick in ein an-

deres Hospital transportiren zu lassen, wenn Herr Dupuytren, oder Herr Lisfranc etwas redet, was ihm nicht gefällt.

Nachdem was ich nun in diesen beiden Anstalten gesehen, geschmeckt und gehört hatte, musste es mir sehr auffallen, dass man in andern grossen Anstalten, z. B. im Hôtel Dieu, in der Charité u. s. w. mit der Bereitung der Knochenbrühe aufgehört hatte. Ich begab mich auch dorthin, und forschte bei den verschiedenartigsten Menschen in diesen Hospitälern nach und hörte hier fast einstimmig das Gegentheil von dem, was man mir am Börsenplatze und im Hospital des heiligen Ludwig gesagt hatte. Die vielfachen in den Bureaux dieser Anstalten befindlichen Berichte durften mir nicht zur Einsicht überlassen werden, da sie noch nicht gehörig recherchirt und an die Oberbehörde abgegangen waren, aber mündlich diente man mir mit allem, was man gewiss auch schriftlich gesagt hatte. Vielleicht war das Geschriebene noch weniger stark als das Geredete. Wenn ich aber die Namen achtbarer, mir vertrauender Männer hier nennen wollte, so würde ich einen übeln Gebrauch von ihrer grossen Güte für mich machen. Fast alle aber sagten mir: Durch unendliche Anstrengung und Mühe, mit bedeutendem Kostenaufwand erhielten wir eine nicht angenehm schmeckende, nicht gut riechende, schwache und daher sehr wenig nährende Suppe. Andere sagten: Gott Lob, dass wir diess abscheuliche Gericht los sind, Geruch und Geschmack sind fürchterlich. Wir konnten die Kranken nicht dazu bewegen, davon zu essen; das war eine kostbare Speise, die nicht einmal nährte, es war gar nicht zu berechnen, was schon die Feuerung, welche Tag und Nacht unterhalten werden musste, kostete. In ähnlicher Art sprach auch das niedere dienende Personal; auch die Nonnen äusserten sich ganz eben so und dachten nur mit Widerwillen an die Knochensuppen.

Was ich nun hier angegeben habe; stimmt freilich nicht mit Herrn D'Arcet's Worten gegen mich: je fais de quatre boeufs cinq, überein. Audiatur et altera pars schien mir aber doch nothwendig. — Ich bat Herrn D'Arcet um Widerlegung dessen, was ich gegen seine Suppen gehört hatte; mit Heftigkeit antwortete er: Es gefällt den ökonomischen Beamten der Spitäler schlecht, dass die Controlle bei meiner Kochart so genau ist, sie wollen lieber frei mit ganzen Ochsen schalten

und walten, und alles Fleisch zu Knochen machen. In einer Anstalt, sagte er, hat man es so weit getrieben, dass der bei der Maschine angestellte Arbeiter die Cylinder nur zur Hälfte mit Knochen anfüllte und das Feuer des Nachts auslöschte. Dem forschte ich wieder nach; die ganze Sache schien nicht aus Bosheit, sondern aus Nachlässigkeit geschehen zu sein, wenigstens sprach nichts für einen absichtlichen Betrug, der Wärter kannte das ganze Verfahren nicht recht. Herrn D'Arcet aber wurde vorgeworfen, dass er die ganze Angelegenheit der Knochensuppen als Speculation betrachte.

Es ist bekannt, welche Menge von Aufsätzen, Brochüren und Zeitschriften über diesen Gegenstand erschienen sind. Der Berichte sind bereits mehrere gemacht worden, aber indem der Knochenbrühe auf der einen Seite immer mehr Freunde erstehen, wächst auch die Zahl ihrer Gegner. Man streitet sich fortwährend mit der grössten Leidenschaftlichkeit in Paris, es treten Kämpfer für und wider die Knochenbrühe im Institut de France auf und greifen sich hier, wovon ich öfter Zeuge war, mit grösster Heftigkeit an, ob dieselbe nähre oder nicht. Herr Julia Fontenelle und Herr Gannal haben sich öfter mit grösster Erbitterung öffentlich angegriffen, und noch immer endet der Kampf um diese Angelegenheit nicht. Er wird auch so lange dauern, bis das bedächtige Institut de France, als competenter Schiedsrichter, den letzten Rapport abstattet.

Es sei mir nun erlaubt, an diese allgemeinen Bemerkungen Einiges über die Art der Bereitung der Brühe anzuhängen, wie ich damit in den Anstalten verfahren sah. Die beste Bouillon erhält man aus Rindsknochen und Rindfleisch, die Knochen anderer Hausthiere eignen sich weniger dazu. Die Knochen müssen eben so frisch sein, wie das Fleisch; alte, vertrocknete Knochen sind nicht anzuwenden. Die meiste Gallert geben die dicken Gelenkenden der langen Knochen; der mittlere cylindrische Theil der Röhrenknochen, welcher eine elfenbeinerne Härte hat, giebt zuviel Fett und wenig Gallert. Er wird daher nicht benutzt, sondern vortheilhafter zu technischen Zwekken verkauft. Die Knochen werden zuerst sortirt, und dann das Absägen der gallertreichen Gelenkköpfe vorgenommen.

100 Kilogrammes *) frischer Knochen vom Rind kosten in Paris 9 Francs. Nach der Extraction der Brühe verkauft man 100 Kilogrammes für 4 Francs 50 Cent. Man erhält also die Hälfte des Einkaufpreises wieder; doch ist zu bemerken, dass die Knochen durch das Ausziehen einen Gewichtsverlust von 70 pCt. erleiden. Aus den beifolgenden Knochenfragmenten, welche schneeweiss und höchst leicht zerreibbar sind, wird man sich überzeugen, wie vollständig der Dampf die Nahrungsstoffe ausgezogen hat. Aus ihnen bereitet man sogenannte gebrannte Knochen, Thierkohle, oder man zerstampft sie und gebraucht sie zum Düngen **).

Der nach Herr D'Arcet's Angabe am Börsenplatz eingerichtete Apparat ***) ist von dem Ingenieur Callet Sohn verfertigt worden. Er gewährt besonders den Vortheil, dass sich der Ofen nicht mit den Cylindern, in denen die Knochen von den siedendheissen Dämpfen durchströmt werden, in dem nämlichen Raum befindet. Letztere werden durch lange metallne Röhren dahin geleitet. Die bei den Cylindern beschäftigten Arbeiter leiden daher nicht von der Hitze. Um aber diese noch mehr zu mässigen, sind die Cylinder mit einer zierlichen Capsel von Eichenholz umgeben. Die Temperatur der Luft betrug in diesem Zimmer 8°, die im Keller neben dem Ofen 12°. Von den 12 grossen Cylindern, welche dieser Apparat hat, sind gegenwärtig nur 4 im Gebrauch. Jeder derselben kann einzeln fungiren, oder ruhen, je nachdem seine Communicationsröhre, durch welche er die Dämpfe aus der Hauptröhre erhält, geöffnet oder geschlossen wird. In derselben Küche befinden sich auch 14 in einem Feuerheerd eingemauerte

*) Nahe 2 preuss. Centner, oder 213,9 Pfund. D. R.

**) Zu beiden Zwecken sind die der Gallert, oder des Knochenleims, beraubten Knochen wenig anwendbar, denn die Kohle wird nur aus dem Knochenleim erzeugt, und zur Düngekraft trägt grösstentheils der Knochenleim mit bei. D. R.

***) Eine Beschreibung und Abbildung des D'Arcet'schen Apparats findet man in den technischen Journalen von Erdmann Bd. 13. S. 64, von Dingler Bd. 36. Seite 135, 210, 381, in Schubarth's technischer Chemie, 2ter Ausgabe, Bd. 11. Seite 624, Abbildung auf Tafel XX. D. R.

Kessel, jeder zu 125 Livres *), in denen die Bouillon aus Rindfleisch gekocht wird. Die Anstalt erhält ihr Wasser mittelst eines Pumpwerkes aus der Seine, doch mischt man dasselbe mit Brunnenwasser.

Bevor die Knochen in die Cylinder gethan werden, kocht man sie hier aus, um einen Theil des Fettes herauszuziehen. Auf 20 Pfd. Knochen rechnet man 40 Pfd. Fleisch. In jedem Kessel werden noch 20 Pfd. Gemüse und Gartengewächse etc., z. B. Sellerie, Petersilie, Mohrrüben u. s. w. mitgekocht. Damit man diese Substanzen leicht wieder herausnehmen könne, so sind sie mit einem groben Netz umgeben. Zur Verbesserung des Geschmacks und der Farbe der Bouillon legt man in jeden Kessel ½ Pfd. gebratene Zwiebeln.

Das Fleisch mit den Knochen bezahlt man für diese Anstalt mit 8 Sous das Pfund; es ist von geringer Güte, das vorzüglichste Rindfleisch kostet dagegen 15 Sous bis 1 Franc. Von 100 Pfund Knochen und Fleisch erhält man 15 Pfund Fett, welches für 15 Sous das Pfund wiederverkauft wird. Der Verkauf der Bouillon, des Fleisches und des Fettes geschieht in einem eignen zur Anstalt gehörigen Laden, wie schon oben bemerkt worden.

Der Apparat des Hopital St. Louis ist kleiner, als am Börsenplatz, doch ist er thätiger, da er täglich 800 Portionen bereitet. Derselbe hat nur 4 Cylinder, welche nicht mit Holz bekleidet sind. In einem Raum von etwa 15 Fuss Länge und 10 Fuss Breite befindet sich ausserdem noch der Ofen. Die Hitze ist hier so unerträglich und durch die aus den Cylindern ausströmende Wärme so empfindlich, dass man nur mit Mühe darin ausdauern kann **), (100° R.). Selbst in dem Vorzimmer war bei verschlossener Thür 50°. Die Gesundheit der Arbeiter muss dabei sehr leiden; ich empfand schon nach 5 Minuten Beklemmung und Kopfschmerzen. Ich begreife nicht, warum man den Ofen nicht durch eine Wand von den Cylindern trennt, oder ihn nicht in einem entfernten Gemach aufbauet, und die Cylinder mit schlechten Wärmeleitern bekleidet. Man arbeitet hier unter Aufsicht des Oekonomen Herrn

*) Soll wohl heissen Litres? 125 Litr. = 109,16 Quart.
D. R.

**) Diess habe auch ich im Juli dieses Jahres empfunden.
D. R.

Pauper auf folgende Weise. Von den 4 Cylindern wird täglich nur 1 neu mit Knochen geladen. Diese bleiben 4 Tage und Nächte fortwährend der Einwirkung der Dämpfe ausgesetzt. Die Knochen werden auf folgende Weise in die Cylinder gebracht. Jeder derselben hat einen eisernen Gitterkorb, welcher genau hineinpasst; ist dieser gefüllt, so windet man ihn erst in die Höhe und lässt ihn dann in den Cylinder hinab. Auf gleiche Weise werden auch die ausgedörrten Knochen wieder herausgehoben, auf dem Hof in grossen Bergen zusammengeschüttet und von hier von den Käufern abgeholt.

Nach einer strengen vorurtheilsfreien Prüfung des Gegenstandes erlaube ich mir schliesslich die Beantwortung der nachstehenden Fragen. 1) Ist die aus Knochen bereitete Brühe nährend, 2) ist sie angenehm schmeckend, 3) sind die Vortheile, welche aus der Fabrication der Knochenbrühe entspringen, so gross, dass die Kosten dadurch gedeckt werden, 4) kann dieselbe in Berlin mit Nutzen (sowohl für Kranke und Arme, als auch in ökonomischer Hinsicht vortheilhaft für die Behörde) eingeführt werden?

1) und 2). Ich habe schon oben bemerkt, dass die frisch bereitete Knochenbrühe für sich allein einen so übeln Geschmack hat, dass sie vollkommen ungeniessbar ist, und nur in Verbindung mit der aus Fleisch gewonnenen Bouillon eine gute Suppe giebt. Es ist gewiss keinem Zweifel unterworfen, dass sie, als Extract thierischer Theile, auch nahrhafte Eigenschaften hat, doch ist indessen erforderlich, dass ausser dem Zusatz von Bouillon auch andere nahrhafte Speisen genossen werden müssen, da der Magen vermöge seiner Organisation zur Zersetzung flüssiger und fester Nahrungsmittel bestimmt ist. Die Kranken im Hopital St. Louis erhielten, wenn ihr Zustand es erlaubte, ausser der Portion Suppe eine angemessene Quantität fester Speisen.

Die 3) Frage ist dahin zu beantworten, dass wohl erst eine Jahresreihe verstreichen müsse, bis die durch die Bereitung der Brühe veranlassten bedeutenden Kosten wieder gedeckt werden.

4) Was nun aber die Frage betrifft, ob die Einführung der Knochenbrühe als Nahrungsmittel für Arme und Kranke in Berlin dennoch räthlich sei, so möchte ich dieselbe bedingungsweise mit Ja beantworten. Der Hauptgrund, warum die

Knochenbrühe so viele Widersacher gefunden hat, liegt, meiner Ansicht nach, weniger darin, das ihre Bereitung kostbar ist, dass man ihren Geschmack, oder ihre Nahrhaftigkeit angreift, dass Privatrücksichten nicht im Spiel sind, sondern weil die Sache wieder etwas Neues geworden ist. Alles Neue erweckt sich Freunde, aber um so mehr Feinde, je tiefer es in das Leben einzugreifen strebt.

Die Einführung der Knochenbrühe dürfte bei uns einen neuen Zweig der Industrie erwecken, aus dem gewiss manche andere Vortheile entspringen werden. Es muss der nützliche Gegenstand weiter verfolgt werden, auch wenn der Vortheil nicht ganz nahe liegt, und nur die Aussicht vorhanden ist, dass er einstens überwiegend sein wird. Nie aber kann es Princip in der Gesellschaft sein, etwas Nützliches, — hier einen Nahrungsstoff, — fallen zu lassen, weil der Gewinn nicht gleich dabei ist.

---

7) *Ueber die Schmelzbarkeit einiger Glycin-, Lithion- und Zirkonerde-Silicate,*

von

P. Berthier.

(Annales de Chimie et de Physique T. 59. Juin 1835.)

Viele Silicate werden durchaus nicht von den Säuren angegriffen, dagegen werden aber alle, welche stark basisch sind, mag nun die Basis sein, welche sie wolle, durch starke Säuren zerlegt. Um ein solches Silicat, das der Einwirkung der Säuren widersteht, durch dieselben angreifbar zu machen, wird es mehr oder weniger stark mit einem im Ueberschuss angewendeten basischen Oxyde erhitzt. Zu diesem Behufe bedient man sich gewöhnlich entweder des Kalis, Natrons, Baryts und Bleioxyds, oder auch des Kalks, vorzüglich aus ökonomischen Gründen bei Producten, die in grösserem Maassstabe dargestellt werden. Ich habe die Menge dieser Erde zu bestimmen gesucht, die nöthig ist, um den Smaragd, den Triphan und die Zirkone schmelzbar zu machen, und theile nun meine Versuche darüber zugleich als Anhang zu denen mit, die ich früher über die Schmelzbarkeit der Silicate im Allgemeinen, in meinem Handbu-

che „der Probirkunst,“ *) bekannt gemacht habe. Wird der Smaragd von Limoges mit seinem gleichen Gewicht weissen Marmors gemengt und in einem ausgefütterten Tiegel bis 150° des Pyrometers erhitzt, d. h. auf dieselbe Weise, wie die Eisenproben, so kommt er zum vollständigen Schmelzen und wird dabei sehr flüssig. Die erkaltete Masse ist fest, glasartig, durchsichtig, farblos oder rauchgrau, und stellenweise mit einer klaren, grünen Färbung nüancirt, welche ohne Zweifel von Chrom herrührt. Dieses Glas hat beinahe die Zusammensetzung des dreifachen Silicats GAC_4S_9, eine Zusammensetzung, die man durch folgende Formel ausdrücken kann: $GS + 2AS + 2C_2S_3$. Die pulverisirte oder noch besser fein zerriebene Substanz wird leicht und vollständig durch Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt, und bildet dabei ein Gelée, woraus man sehr leicht die Beryllerde ausziehen kann.

Schmelzt man den Smaragd mit kohlensaurem Kalk blos in der Absicht, um Beryllerde daraus darzustellen, so ist es nicht nöthig, hierzu ausgefütterte Tiegel anzuwenden, und es ist sogar vortheilhafter, blosse Tiegel zu nehmen, weil dann mit grössern Mengen auf einmal operirt werden kann, vorzüglich wenn man beim Eintragen der zu schmelzenden Masse in den Tiegel, nicht unterlässt, dieselbe mittelst einer Mörserkeule stark einzudrücken; aber dann muss man auch Sorge tragen, die Tiegel nicht längere Zeit, als zur Schmelzung der Masse nöthig ist, im Feuer zu lassen, weil, wenn diess verabsäumt wird, es oft geschehen würde, dass die glasige Masse durch den Tiegel in den Ofen flösse.

Der Triphan von Schweden $LS_2 + 2AS_3$ schmilzt bei 150° zu einem durchsichtigen Glase, das aber durch Säuren nicht angegriffen wird. Wird dasselbe Mineral mit 1,09 kohlensaurem Kalk, welcher 0,61 kaustischer Kalkerde entspricht, in einem ausgefütterten Tiegel erhitzt, so giebt es ein festes, blasenfreies, vollkommen durchsichtiges und farbloses Glas, das auf der Oberfläche sehr kleine geschmolzene Körnchen hat. Dieses wird vollständig durch Säuren zerlegt, und giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure 0,192 schwefelsaures Lithion, ein Beweis, dass sich hierbei nicht die geringste Spur dieses Alkalis verflüchtigt hat. Man kann demnach diese Methode mit

*) S. d. J. Bd. V. Pag. 273.

Vortheil zur Darstellung des Lithions anwenden. Das erhaltene Glas muss folgendermaassen zusammengesetzt sein:

Kieselerde	0,412
Kalkerde	0,378
Thonerde	0,158
Lithion	0,055
	1,000.

und seine Formel ist: $LS + 2AS + 3CS$.

Das Lithion, welches wegen seiner Eigenschaften zwischen den Alkalien und alkalischen Erden mitten inne steht, nähert sich also den letztern durch seine Feuerbeständigkeit. Die eigentlich sogenannten Alkalien, das Kali und Natron, sind im Gegentheil flüchtig, weshalb es nicht möglich sein würde, solche Mineralien, die dieselben enthielten, mit Genauigkeit auf die Weise zu analysiren, dass man sie mit Kalk bei einer hohen Temperatur zusammenschmölze. Denn 10 Grammen reiner Feldspath von Ellenbogen in Böhmen, der in der dortigen Porcellainfabrik als Zuschlag *(petunzé)* angewendet wird, gaben, wenn dieselben in einem ausgefütterten Tiegel bei 150° mit 10 Grammen weissem Marmor, welche 5,54 Gr. Kalkerde entsprechen, geschmolzen wurde, einen König, der nicht mehr als 14,50 Gr. wog, während, wenn sich nichts verflüchtiget hätte, er 15,54 Gr. gewogen haben müsste. Diese Masse war glasig, durchsichtig, farblos, und hatte auf der Oberfläche einige sehr kleine geschmolzene Eisenkörnchen. Säuren griffen sie sehr leicht an, und man fand darin auf 641 Theile Kieselerde 59 Th. Kali, während doch das Mineral 0,164 Kali und 0,641 Kieselerde enthielt; hieraus sieht man, dass sich fast zwei Drittel des Alkalis während des Schmelzens mit kohlensaurem Kalk verflüchtiget haben.

Das Silicat ZS bildet die Grundformel für die Zirkone und Hyacinthe. In diesen Mineralien kommt eine kleine Menge Eisen vor; welche selten über ein Hunderttheil geht. Erhitzte man in einem ausgefütterten Tiegel Mischungen von Zirkonen von Expailly in verschiedenen Verhältnissen mit Quarz und kohlensaurem Kalk, so war es leicht, alle doppelten Silicate vom Zirkon, die man zur Untersuchung vorgeschlagen hat, darzustellen.

Ich habe folgende Mischungen angewendet:

	I	II	III	IV	V	VI
Zirkone	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Quarz	1,6	3,3	6,7	10,0	16,7	33,4
Marmor	11,1	11,1	11,1	11,1	22,2	22,2
Welches giebt:						
Kieselerde	0,280	0,341	0,440	0,509	0,345	0,511
Zirkonerde	0,377	0,341	0,290	0,254	0,230	0,169
Kalk	0,343	0,318	0,270	0,237	0,425	0,320
	$Z_2C_2S_3$,	ZCS_2,	ZCS_3,	ZCS_4,	ZC_2S_3,	ZC_2S_6.

	VII	VIII	IX
Zirkone	10,0	10,0	10,0
Quarz	26,7	10,1	23,4
Marmor	22,2	33,3	33,3
Was giebt:			
Kieselerde	0,614	0,347	0,515
Zirkonerde	0,134	0,171	0,127
Kalkerde	0,252	0,482	0,358
	ZC_2S_9,	ZC_3S_4,	ZC_3S_8.

I gab eine steinige weisse Masse, die undurchsichtig, ohne Glanz, stark zusammengehäuft, und wie eine Schlacke mit Höhlungen durchzogen war.

II gab eine emailweisse Masse, die undurchsichtig war, einen glänzenden und stellenweise blättrigen Bruch hatte.

III eine feste Masse ohne Blasen, die theils steinartig, undurchsichtig war, und einen emailleähnlichen Bruch hatte, theils glasig, durchsichtig war, und einen muschelartigen Bruch und Diamant-Glanz hatte.

IV eine feste, blasenfreie, halbglasige Masse, die halbglasig aber stark geschmolzen war.

V eine steinige Masse, die fest, oder mit kleinen Blasen versehen, hart, zähe war, und einen körnigen, matten Bruch von rauchgrauer Farbe hatte; und nur erweicht zu sein schien.

VI ein festes, blasenfreies, gleichmässiges und durchsichtiges Glas von rauchgrauer Farbe, und breitmuschligem sehr glänzendem Bruche.

VII eine weisse, steinartige, undurchsichtige Masse von egalem und porcellanartig glänzendem Bruch, und wie Bimsstein mit abgerundeten Höhlungen durchzogen. Sie konnte nicht vollkommen geschmolzen gewesen sein, auch enthielt sie im Innern kleine geschmolzene Eisenkörnchen.

VIII war pulverförmig geblieben, oder höchstens theilweise etwas zusammengesintert.

IX endlich war vollkommen geschmolzen, und gab ein festes, blasenfreies, gleichmässiges Glas, das durchsichtig und von einer steinartigen undurchsichtigen Kruste eines weissen Emails umhüllt war.

Diese Versuche zeigen, dass die Zirkonerde bei Schmelzung der Silicate fast dieselbe Rolle, wie die Thonerde spielt, nur ist sie in noch geringerem Grade schmelzbar, wie man diess auch erwarten konnte. Hierbei wurde das Eisen fast jedesmal vollständig reducirt; aber das Gusseisen hat sich nur dann ganz an die Oberfläche der Könige begeben, wenn die Masse recht flüssig geworden war. Diess giebt ein vortreffliches Mittel ab zu sehen, in welchem Grade eine Substanz, die man nur erst nach dem Wiedererstarren beobachten kann, flüssig ist.

Die Kalk-Zirkonsilicate, in denen der Kalk wenigstens ein Drittel ausmacht, werden durch Säuren zerlegt, und können sehr wohl zur Darstellung der Zirkonerde dienen. Die beiden ersteren jedoch, welche man bekanntlich erhält, wenn zu den Zirkonen nur sehr wenig fremdartige Substanz zugesetzt wird, eignen sich zu diesem Behufe am besten. Da das erstere niemals sehr flüssig wird, so bleibt das Eisen, in kleinen Körnern darin zurück, die man davon nicht abscheiden kann; aber das zweite schmilzt vollkommen, alle Körner kommen auf die Oberfläche, und es bleibt auch nicht eine Spur davon im Innern zurück. Nimmt man daher die Kruste des Königs vorsichtig mit dem Hammer ab, oder digerirt man vor dem Zerschlagen der Masse dieselbe so lange mit Salzsäure oder Königswasser, bis alle Körner aufgelöst sind, so kann man ziemlich leicht den ganzen Eisengehalt abscheiden, ohne dabei einen merklichen Verlust an Zirkonerde zu haben.

Um die Zirkone durch Säuren angreifbar zu machen, wäre es hinreichend, sie mit ihrem gleichen Gewicht kohlensauren Kalkes ohne Zusatz von Quarz zu erhitzen; und man würde dann das Silicat ZCS erhalten. Aber da dieses Silicat kaum weich wird, wenn die Mengung dieser Substanzen nicht ganz innig geschah, so würde ein Theil der Zirkone der Einwirkung des Kalks entgehen, und mit der gelatinösen Kieselerde rein verloren sein. Schmilzt man Zirkone im Silbertiegel mit dem

4 bis 5fachen ihres Gewichts Aetzkali, so wird das Gemenge vollkommen flüssig. Wird es darauf in Wasser gethan, so löst sich nicht mehr als: 0,05 Kieselerde auf, während die Zirkone wenigstens 0,33 enthalten, und der wohlausgewaschene Rückstand wiegt nach der Calcination 1,25, woraus hervorgeht, dass diess ein Doppelsilicat von Zirkonerde und Kali ist.

Dasselbe löst sich vollständig in Salzsäure auf.

Ich habe zwei Silicate von Zirkonerde und Bleioxyd dargestellt und zwar durch Zusammenschmelzen folgender Mischungen bei 50° des Pyrometers.

	Gr.	At.	Gr.	At.
Zirkone von Expailly	17,18	1	17,18	2
Bleiglätte	41,85	3	20,93	3
Was giebt:				
Kieselerde	0,097		0,150	
Zirkonerde	0,194		0,300	
Bleioxyd	0,709		0,550	
	ZPS		Z_2PS_2.	

Die erstere Mengung war zu einem ziemlich flüssigen Teige geschmolzen, der nach dem Erkalten eine feste homogene Masse darstellte, von schöner gelber Farbe, und stark durchscheinend war, einen wachsartig glänzenden Bruch hatte und überaus dem Gummigutt ähnelte.

Die zweite Mengung war blos zu einem festen Teige geschmolzen. Nichts desto weniger zeigte die Gleichmässigkeit der Masse, dass das Mineral vollständig zersetzt war. Das erkaltete Silicat war fest, von wachsartigem beinahe glattem und wenig glänzendem Bruch, undurchsichtig oder höchstens an den Rändern etwas durchscheinend, und von wachsgelber ins Olivenfarbne sich ziehender Farbe.

Diese beiden Silicate werden durch stärkere Säuren vollständig zersetzt, und können, vorzüglich das erstere sehr wohl zur Darstellung der Zirkonerde dienen.

Wenn man, um Zirkonerde darzustellen, Hyacinthe im Silbertiegel mit einem kaustischen Alkali schmilzt, und darauf zur Abscheidung des Eisens die feuchte Zirkonerde mit Schwefelwasserstoff digerirt, und hernach mit schwefliger Säure, so geschieht es fast immer, dass die Erde nach dem Glühen eine blassgrüne Färbung annimmt. Diese Färbung verdankt sie dem Kupferoxyd, welches von dem Tiegel herrührt, da diese

selten von chemisch reinem Silber gemacht sind. Um das Kupfer von der Zirkonerde vollständig abzuscheiden, muss man seine Zuflucht durchaus zu Schwefelwasserstoff nehmen. Setzt man zu einer Auflösung dieser beiden Basen Ammoniak in grossem Ueberschuss, so ist der dabei erhaltene Niederschlag himmelblau, Ammoniak verändert ihn nicht, und er bleibt auch beim Trocknen blau; beim Glühen aber wird er ohne Braunfärbung schön grün, wie das kohlensaure Kupfer. Diess ist augenscheinlich eine chemische Verbindung der Zirkonerde mit dem Kupferoxyd, und sie könnte als Farbe angewendet werdsn, wenn die Zirkonerde nicht so selten wäre. Behandelt man diese Zirkonverbindung mit sehr wenig kohlensaurem Ammoniak, so löst sich viel mehr Kupferoxyd, als Zirkonerde, aber man gelangt niemals dahin, den Rückstand vollkommen zu entfärben. Lässt man die ammoniakalische Auflösung sieden, so scheidet sich das Kupfer aus, aber dessenungeachtet gelingt es nicht, die ganze Zirkonerde durch dieses Mittel abzuscheiden, weil, da die Auflösung durch das Sieden nur unvollständig zersetzt wird, sie sich durch Ruhe nicht klärt, und es deswegen fast unmöglich wird, sie zu filtriren.

Ist das zirkonsaure Kupferoxyd in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, und man setzt zur Flüssigkeit etwas Schwefelwasserstoff-Ammoniak im Ueberschuss, lässt sie darauf an der Luft so lange stehen, bis sie vollkommen entfärbt ist, so scheidet sich alles Kupfer aus, und man hat eine chemisch reine Auflösung von Zirkonerde in kohlensaurem Ammoniak.

Das Kupferoxyd kann von der Zirkonerde weder durch Oxalsäure noch durch Essigsäure getrennt werden.

Vo

wurde
gen G
dieses
ken d
frischg
andern
sich d
den ei
mal al
che di
zunäch
oder A
dass d
wasser
Unters
eine A
ken.
keine
sche r
Lackm
ben U
setzt,
Journ.

Organische Chemie.

I.

Vorkommen von Harnbenzoesäure im diabetischen Urine,

von

Dr. C. G. Lehmann, in Leipzig.

Bei Untersuchung mehrerer Arten diabetischen Urins, wurde meine Aufmerksamkeit besonders auch auf die von einigen Gelehrten gefundene, von andern geläugnete, saure Reaction dieses Harns geleitet. Als ich den Urin eines einzigen Kranken drei Wochen hindurch täglich untersuchte, fand ich, dass frischgelassener diabetischer Harn (wie ich es auch bei einem andern Kranken bemerkte) nie Lackmus röthe, sondern dass sich die saure Reaction stets erst nach Verlauf einiger Stunden einstelle. Diess geschah zuweilen schon nach 3, manchmal aber auch erst nach 24 und 36 Stunden. Um die Ursache dieser Veränderung näher kennen zu lernen, suchte ich zunächst auszumitteln, ob bei diesem Processe die Exhalation oder Absorption eines Gases Statt hätte. Ich fand nun zwar, dass die wenige aus erwärmtem Urin ausströmende Luft Kalkwasser trübe, allein trotz den mehrfach darüber angestellten Untersuchungen konnte ich ohne Anwendung von Wärme weder eine Absorption noch eine Exhalation irgend eines Gases bemerken. Dazu kam, dass ganz frisch gelassener Urin, der noch keine Spur von Wirkung auf Lackmus zeigte, in eine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel gefüllt, nach derselben Zeit Lackmus zu röthen anfing, wie eine andere Quantität desselben Urins, der dem Zutritte der atmosphärischen Luft ausgesetzt, und dabei, da diabetischer Urin sehr schäumt, oft um-

geschüttelt worden war, um den Zutritt von Sauerstoff zu erleichtern.

An eine Gährung im gewöhnlichen Sinne des Worts war demnach nicht zu denken. Indessen destillirte ich doch den grössten Theil der Flüssigkeit eines sauer gewordenen Urins gelinde ab, konnte jedoch in der übergegangenen Flüssigkeit keine Reaction auf Pflanzenpigmente bemerken. Ammoniak, das jene Säuren hätte sättigen können, so wie andere stickstoffreiche Körper waren nach den Untersuchungen, die ich in meiner Inauguraldissertation: „de urina diabetica" genauer aus einander gesetzt habe, in diesem Harne durchaus nicht vorhanden. Nichts desto weniger digerirte ich einen Theil der überdestillirten Flüssigkeit mit Kalkhydrat, konnte jedoch keine Spur davon bemerken. Zur Entdeckung der Essigsäure, deren Salze, wie die mekonsauren und schwefelcyanwasserstoffsauren sich mit Eisenchlorid röthen, wurde letzteres angewendet, allein nichts dergleichen beobachtet. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit reagirte dagegen stark sauer.

Da nun die Abwesenheit der Essigsäure als erwiesen angesehen werden konnte, so wurde ich natürlich nach den jetzigen Kenntnissen in der animalischen Chemie veranlasst, die Ursache jener sauren Reaction in der Bildung von Milchsäure zu suchen. Dafür sprach nun zunächst die Thatsache, dass wir die Milchsäure fast immer als Product freiwilliger Zersetzung organischer, namentlich animalischer Stoffe finden. Besonders schien mir aber meine Meinung dadurch bestätigt zu werden, dass, wie Gay-Lussac und Pelouze (Poggend. Ann. B. 29. S. 1.) dargethan haben, die Milchsäure sich bei der sogenannten schleimigen Gährung stärkmehl- oder zuckerhaltiger Körper erzeugt.

Um nun diese Säure aus dem diabetischen Harne isolirt darzustellen, schlug ich zunächst die von Berzelius (in seinem Lehrbuche B. 4. S. 338 und S. 577) angegebenen Methoden ein; jedoch erhielt ich jedesmal einen bräunlichen, Lackmus zwar röthenden Syrup, der aber immer noch den süsslich faden Geschmack diabetischen Zuckers hatte. Theils wegen der Gegenwart dieses syrupartigen Zuckers, theils andrer extractiver Bestandtheile, konnte ich die Gegenwart der Milchsäure noch gar nicht als erwiesen annehmen. Ebendasselbe

geschah, wenn ich das in Wasser aufgelöste alkoholische Extract des diabetischen Harns mit kohlensaurem Zinkoxyd behandelte, nach der Methode, wie sie von Gay-Lussac, am angeführten Orte, angegeben wird. Das milchsaure Zinkoxyd soll sich nämlich beim Erkalten der vorher bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit in Krystallen absetzen, allein auch diess gelang mir nicht, obgleich die Flüssigkeit durch thierische Kohle fast ganz farblos gemacht worden war. Vielleicht war auch hier die Gegenwart des Zuckers hinderlich, denn bei einem Nebenversuche mit gesundem Urin, wo mir allerdings eine grössere Quantität zu Gebote stand, gelang mir die Darstellung des milchsauren Zinkoxyds vollkommen. Ich zerstörte nun den Zucker einer neuen Quantität Urins durch Gährung, und behandelte dann das Extract auf gleiche Weise; allein auch diese Methode führte zu keinem Resultate, da hier die weinige Gährung zu schnell in die saure überging.

Es blieb mir daher nichts weiter übrig, als den wohl inspissirten Urin mit grossen Mengen Aethers zu behandeln, und diess führte zu einem ganz eignen Resultate. Schon bei früheren Untersuchungen des diabetischen Urins hatte ich gefunden, dass der Aether, womit das alkoholische Extract des Harns ausgezogen worden war, nach freiwilligem Verdunsten eine gelbliche, syrupartige Flüssigkeit hinterliess, welche stark sauer reagirte. Ich hielt sie anfangs für freie Milchsäure, vermischt mit milchsaurem Kalk. Die geringe Menge derselben erlaubte mir indessen nicht, eine genauere Untersuchung damit anzustellen, doch bemerkte ich einmal zu meinem Erstaunen, dass diese Flüssigkeit mit Wasser übergossen, sich in zwei Theile schied, nämlich in einen flüssigen, stark sauer reagirenden, und in einen weissen, festen, strahlig krystallinischen Körper. Die Krystalle verbreiteten sich vom Centrum des Glasschälchens aus strahlenförmig, fast so wie die Honigsteinsäure thut. Wurde kein Wasser zugesetzt, so verwandelte sich nach einigen Tagen die ganze Flüssigkeit in ein gelbliches Krystallnetz. Dieses war anfangs ohne viel Glanz, nach einiger Zeit aber zeigten sich mehrere stark reflectirende Flächen; dieses waren, mit der Loupe untersucht, ganz dünne, durchsichtige Blättchen, zwischen denen sich eine gelbliche Substanz befand. In kaltem Wasser schien sich fast gar nichts

aufzulösen, doch röthete diess Lackmus. In kochendem Wasser aber löste sich sowohl die gelbe Substanz, als die Krystalle vollkommen auf; beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich jedoch Krystallnadeln wieder aus. Die Flüssigkeit röthete Lackmus auch nach dem Erkalten noch stark. Ich muss noch bemerken, dass in dieser Auflösung auch keine Spur von Kalk zu entdecken war.

Um mir nun zur näheren Untersuchung jener Krystalle die grösst mögliche Menge zu verschaffen, dampfte ich einen schon sehr stark sauer reagirenden Harn bei ganz gelinder Wärme ein, und zog den an der Luft zu einem weissen, körnigen Pulver gewordenen Rückstand so lange mit Aether aus, bis derselbe nach dem Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess. So erhielt ich eine gelbliche Flüssigkeit, die sich nach 24 Stunden in ein dem oben erwähnten ähnliches Krystallnetz verwandelt hatte, und löste es nun in ein wenig siedendem Wasser, aus dem sich nun beim Erkalten die Krystallnadeln ganz farblos ausschieden. In 100 Theilen Harn fand ich ungefähr 0,025 Theile krystallinische Substanz. Diese unterwarf ich folgender Untersuchung.

Physische Eigenschaften. Eine besondere Krystallform konnte ich mit der Loupe an diesen Krystallnadeln nicht unterscheiden. Auf Papier an der Luft getrocknet, verloren sie ihre vollkommen weisse Farbe und wurden gelblich oder bräunlich. Den Geschmack derselben fand ich eben nicht sehr sauer, er war dem der Weinsäure etwas ähnlich, hatte aber dabei etwas salziges, die Krystalle knirschten zwischen den Zähnen.

Chemische Eigenschaften. Wie schon erwähnt, lösten sich diese Krystalle nur wenig in kaltem Wasser auf, bewirkten jedoch, dass dasselbe Lackmus röthete; aber schon in sehr wenig heissem Wasser lösten sich jene in grosser Menge. Die Krystalle selbst rötheten ein befeuchtetes Lackmuspapier stark. In Alkohol lösten sich die Krystalle noch viel leichter als in Aether, aus beiden Auflösungen blieb nach dem Verdunsten der Körper als ein haarförmiges Krystallnetz zurück.

In einer Glasröhre erhitzt, gaben die getrockneten Krystalle eine kaum bemerkbare Menge Wasser aus; sie schmolzen zu einem blutrothen, bald braun werdenden Fluidum; bei

verstärkter Hitze sublimirten sich rothe Tropfen, und es entwickelten sich dicke, weisse Dämpfe, welche angezündet mit gelber leuchtender Flamme verbrannten. Sie hatten einen besondern, scharfen erstickenden Geruch. Auf Pflanzenpigmente schienen dieselben keine Einwirkung zu haben; das diesen Dämpfen ausgesetzt gewesene Lackmuspapier hatte davon deutlich den Geruch nach Tonkabohnen angenommen. Uebrigens blieb in der Glasröhre etwas poröse Kohle zurück.

Bei hinlänglichem Zutritt von atmosphärischer Luft verbrannt, hinterliessen sie keinen festen Rückstand.

Mit Kalkhydrat zusammengerieben und geglüht, entwickelten sie ebenfalls weisse Dämpfe, welche aber geröthetes Lackmus wieder blau färbten. In Kalkwasser lösten sich die Krystalle leicht auf, ohne dass eine Entwickelung von Ammoniak bemerkt worden wäre.

Kalte concentrirte Salpetersäure liess den Körper unverändert, damit gekocht löste sich derselbe darin auf, ohne dass ich eine Entwickelung von salpetriger Säure oder sonst eines Gases bemerkt hätte; beim Erkalten schlugen sich kleine Krystallnadeln wieder daraus nieder.

Salzsäure verhielt sich ganz wie Salpetersäure.

Mit Schwefelsäure übergossen und erhitzt, lösten sich die Krystalle ohne alle Schwärzung auf; bei fortgesetztem Erhitzen wurde indessen die Flüssigkeit schwarzbraun, und endlich bildete sich in der Glasröhre (wegen der geringen Menge der vorhandenen Substanz stellte ich diese Versuche in kleinen Glasröhren an) ein farbloses krystallinisches Sublimat, das sich, ohne zu verkohlen, in derselben durch Hitze immer höher treiben liess.

In Aetzammoniak löste sich der Körper sehr leicht auf; nach Verflüchtigung des Ammoniaks blieb eine Flüssigkeit zurück, die nicht mehr alkalisch reagirte. Hieraus setzten sich nach einiger Zeit blättrige und spiessige Krystalle ab, die einen scharfsalzigen, dem Salmiak ähnlichen Geschmack hatten, und Lackmus rötheten. Erhitzt schmolzen dieselben, wurden roth und braun, und entwickelten weisse, ammoniakalische Dämpfe.

Die mir noch übrig gebliebene Menge jener Krystalle behandelte ich mit einer verdünnten Kalilauge, in der sie sich

ebenfalls sehr leicht lösten, um die Wirkung der Metallsalze auf diese Auflösung zu versuchen. Da dieselbe aber noch sehr stark alkalisch reagirte, so säuerte ich dieselbe mit Essigsäure etwas an.

Die Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd brachte darin einen weissen, käsigen, den Wänden des Gefässes fast adhärirenden Niederschlag hervor, der sich eben so leicht in Salpetersäure als in Aetzammoniak löste. Aus der Auflösung in Salpetersäure hatten sich nach einiger Zeit lange spiessige Krystalle abgesetzt.

Essigsaures Bleioxyd bewirkte keine Fällung, doch bemerkte ich später, dass sich daraus ein Conglomerat von weissen, blättrigen Krystallen abgesetzt hatte.

Chlorbaryum gab selbst nach Zusatz von etwas Aetzammoniak keinen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul brachte einen weissen, käsigen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag hervor. Auch aus der Auflösung dieses Niederschlags setzten sich nach einiger Zeit lange, spiessige Krystalle ab.

Eisenchlorid gab einen röthlich braunen Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul (mit etwas Oxyd vermischt) fällte den Körper in röthlich gelben Flocken.

Quecksilberoxyd-, Kupferoxyd-, Alaunerde- und Kalksalze bewirken keine Fällungen.

Wurde zu jenen Auflösungen Salzsäure gesetzt, so schieden sich nach einiger Zeit lange, spiessige Krystalle daraus ab.

Aus diesen Versuchen glaube ich nun mit Recht schliessen zu können, dass jener krystallinische Körper aus diabetischem Urine *Harnbenzoesäure*, oder wie Liebig sie nennt, *Hippursäure* gewesen ist. Dass es nicht gewöhnliche Benzoesäure war, geht wohl daraus hervor, dass die untersuchte Säure mit Kalkhydrat zusammengerieben und erhitzt, Ammoniak entwikkelte, und dass sie beim Erkalten der Auflösung in heissem Wasser sich in einzelnen Krystallnadeln absetzte, und nicht, wie die Benzoesäure, ein Netz von mikroskopischen Krystallen bildete. Ueberhaupt wäre wohl diese Meinung an sich unwahrscheinlich. Eher könnte dieser Körper mit Lassaigne's Allantoissäure verwechselt werden, deren Krystalle jedoch nach ebendemselben geschmacklos sind, Lackmus nur sehr schwach

röthen, und, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen verkohlen; ferner sollen die allantoissauren Salze auch weder von salpetersaurem Silberoxyd noch Quecksilberoxydul gefällt werden.

Um mich nun noch genauer von der Identität jener Krystalle mit Liebig's Hippursäure zu überzeugen, habe ich sie nach dessen Methode (Poggend. Annalen B. 17. S. 389) aus dem Pferdeharn dargestellt, bei derselben Behandlung jedoch keinen *wesentlichen* Unterschied gefunden. Nach Liebig's Methode müsste sich die Harnbenzoesäure auch vielleicht besser aus dem diabetischen Urine darstellen lassen, als auf dem von mir eingeschlagenen Wege. Leider konnte ich hierüber keine Versuche mehr anstellen, da der Kranke, dessen Urin ich benutzte, schon gestorben war, als ich zu diesem Resultate kam. Ich kann jedoch noch diess anführen, dass, als ich einmal, um nach Berzelius's Methode die Milchsäure aus diesem Urine darzustellen, das alkoholische Extract mit Kalkhydrat gekocht hatte, und dann Schwefelsäure hinzufügte, sich kleine Krystalle zeigten, die ich aber wegen der geringen Menge nicht weiter untersuchen konnte.

Es bleibt mir nur noch übrig, etwas weniges darüber zu sagen, von wo ich eigentlich ausgegangen bin, nämlich über die allmählige Entstehung der sauren Reaction des diabetischen Harns, ausserhalb des Körpers und die in diesem Harne etwa vorkommende Milchsäure. Was das erstere betrifft, so ist wohl durch obige Versuche erwiesen, dass die Eigenschaft des diabetischen Harns, Lackmus zu röthen, wenigstens grösstentheils von der Anwesenheit freier Harnbenzoesäure herrühre. Allein dass sich diese Säure erst ausserhalb des Körpers bilde, ist damit keineswegs bewiesen. Denn wenn es überhaupt erlaubt ist, hier eine Hypothese aufzustellen, so glaube ich, dass die Harnbenzoesäure schon innerhalb des Körpers gebildet ist, ausserhalb des Körpers aber nur frei wird, indem sich hier eine Säure bildet, von welcher die Harnbenzoesäure aus ihrer Verbindung mit Basen ausgetrieben wird. Diese sich erst ausserhalb des Körpers durch freiwillige Zersetzung des Urins bildende Säure ist aber wahrscheinlich Milchsäure. Dass es gerade diese Säure sei, dafür sprechen die Gründe, die ich schon oben für die Gegenwart der Milchsäure im diabetischen Urin angegeben habe. Nachgewiesen habe ich sie nun zwar keines-

wegs (obgleich soviel aus meinen Untersuchungen hervorgeht, dass ihre Menge im freien Zustande nur sehr gering sein kann), aber mehrere Gelehrte, unter andern Meissner (Schweigger-Seidel Journ. B. 26. S. 56.) haben sie darin zu finden geglaubt, wiewohl auch sie deren Gegenwart durch Darstellung der reinen Milchsäure aus diesem Harne nicht bewiesen haben. Dass aber die Harnbenzoesäure sich nicht erst ausserhalb des Organismus bilde, dafür spricht auch die Analogie; denn aus den Untersuchungen, die man bis jetzt mit dem Harn der Wiederkäuer angestellt hat, geht hervor, dass diese Säure schon von den uropoetischen Organen gebildet, in dem Harne vorkommen, und zwar immer grösstentheils mit Basen verbunden. Auch möchte es wohl schwer sein, die Bildung dieser Säure in einem an Stickstoff so armen, und dabei *nicht alkalisch* reagiren den Harne zu erklären. Uebrigens dürfte auch die Bildung der Harnbenzoesäure *innerhalb* des Körpers mancher Theorie der Aerzte über diabetes mellitus nicht ungünstig sein.

II.

Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung der Fleischbrühe,

von

Chevreul.

(Auszug eines Berichtes an die Akademie der Wissenschaften von Herrn Le Canu. Journ. de Pharmacie. No. V. Mai 1835.)

Unlängst ertheilte die Akademie einer Commission, deren vorzüglichstes Mitglied Herr Chevreul war, den speciellen Auftrag: den seit einiger Zeit zu Paris unter dem Namen bouillon de la Compagnie Hollandaise verkauften Bouillon, hinsichtlich seiner Bereitung, seiner Vertheilung, des Preises und der übrigen Eigenschaften, zu untersuchen. Um die Eigenschaften dieses Bouillons besser kennen zu lernen, hielt es der gelehrte Berichterstatter für nöthig, seine Forschungen mit neuen Untersuchungen zu beginnen, eines Theils über solchen Bouillon, der aus Fleisch und destillirtem, oder Kochsalz aufgelöst enthaltendem Wasser bereitet worden war; andern Theils über das Product, das man beim Kochen der zur Bereitung

von nahrhaftem Bouillon am häufigsten angewendeten Gemüsearten in destillirtem und salzigem Wasser erhält.

Diese Untersuchungen haben zu Resultaten von hohem Interesse geführt, und viel helleres Licht über die chemische Zusammensetzung der Bouillons, über den Ursprung der verschiedenen darin vorkommenden Bestandtheile, und über die zu ihrer guten Beschaffenheit günstigsten Bedingungen verbreitet.

Untersuchungen über die flüchtigen Producte, die während des Kochens des Fleisches sich absondern.

Wenn man Fleisch (sagt Herr Chevreul) in einem Destillirapparate, der aus einer Retorte, und einem, mit einer Röhre versehenen tubulirten Ballon besteht, kochen lässt, so verflüchtigen sich während des Kochens folgende Producte:

1) Ammoniak, kennbar an der Reaction auf Papier, das mit Campechetinctur getränkt, in die an den Ballon angesetzte Röhre gehalten wird.

2) Eine Schwefelverbindung, die ein in den Ballon gethanes Silberblättchen schwärzt, und, aller Wahrscheinlichkeit nach, Schwefelwasserstoffsäure ist.

3) Eine Substanz von charakteristischem Fleischgeruch; dieselbe setzt sich an dem Silberblättchen fest.

4) Eine riechende Substanz, die schon in dem Ochsenfett aufgefunden, und wahrscheinlich identisch ist mit der, welche dieses Thier ausdünstet, wenn es warm ist. (Flüchtige noch unbenannte Fettsäure, mehr oder weniger der Hircin- und Butyrinsäure analog.)

5) Eine flüchtige Säure, die Analogie mit der Essigsäure hat, sich aber nur in sehr geringer Menge bildet, da 5 Kilogramme nur Spuren davon lieferten.

Untersuchungen der nähern Bestandtheile, welche in der Fleischabkochung enthalten sind.

500 Grammen von Knochen und soviel wie möglich auch von Sehnen und Fett befreites Fleisch, wurden in $1\frac{1}{2}$ Litre destillirtes Wasser gethan. Die Temperatur desselben wurde nach und nach bis zur Siedehitze gesteigert, und auf diesem Puncte 5 Stunden lang erhalten, während man Sorge trug, das sich verflüchtigende Wasser durch neues zu ersetzen. Die ab-

geklärte und von Fett befreite Flüssigkeit hatte einen Bouillongeruch, einen milden, angenehmen Geschmack, eine schwach orangegelbe Farbe, und eine Dichtigkeit von 1,0045. Sie enthielt:

Wasser und flüchtige Substanzen (Spuren)	988,570
Feste organische Substanzen, die bei 20° im luftleeren Raume getrocknet waren	12,700.

Unorganische in Wasser lösliche Substanzen:

Natron Kali, theilweise ohne Zweifel vorzüglich an eine organische Säure gebunden, die Milchsäure zu sein schien Phosphorsäure Schwefelsäure } an Kali oder Natron gebunden Chlor, im gebundenen Zustande	2,900.

Unorganische im Wasser unlösliche Substanzen:

Phosphorsaure Magnesia	0,230
– Kalk	0,100
Eisenoxyd	
	1004,500,

oder ungefähr $^{12}/_{1000}$ organische und ein wenig mehr als $^{3}/_{1000}$ unorganische Substanzen.

Diese festen Körper, so wie noch einige Spuren flüchtiger in der Auflösung zurückgebliebener Substanzen, ertheilten dem Bouillon einen charakteristischen Geruch und Geschmack.

Die festen organischen Substanzen waren ausser der an Gallert gebundenen Milchsäure, wesentlich folgende:

1) Jene stickstoffhaltige Materie, die Herr Chevreul (Memoires du Museum, tome 13. pag. 166) gekochtes Eiweiss nennt.

2) Eine Substanz von mildem zuckerartigem Geschmack, die aber nicht weiter untersucht worden ist.

3) Ein neuer Körper, den der Entdecker Kreatin (vom griechischen *κρέας*, *κρέατος*, Fleisch) nennt.

Derselbe ist merkwürdig durch die Klarheit seiner Krystalle, die die Gestalt von rechtwinklichen Prismen, und einen perlmutterartigen Glanz haben, welcher vorzüglich gut an dünnen Krystallen zu bemerken ist.

Seine Dichtigkeit beträgt 1,35 bis 1,84; und er ist geruch- und fast auch geschmacklos.

Wird er mit Wasser zerrieben, auf Campeche, Lackmus- und Curcumapapier gebracht, so ist er ohne Wirkung auf diese Farben.

Bei einer Temperatur von 18° lösen 1,000 Theile Wasser 12,04 Theile davon auf, und diese Auflösung hat folgende Eigenschaften. Sie reagirt nicht auf Chlorbaryum, oxalsaures Ammoniak, salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxyd und essigsaures Bleioxyd; auch trübt sie nicht eine concentrirte Auflösung von Chlorplatin. Eine Auflösung von salpetersauren Quecksilberoxydul und Quecksilberoxyd wird bekanntlich, wenn sie mit Wolle und einer grossen Menge organischer stickstoffhaltiger Substanzen erhitzt wird, davon rothbraun gefärbt; diese Farbenerscheinung zeigt sich aber nicht bei Erhitzung derselben mit Kreatin. 1,000 Theile Alkohol von 0,810 spec. Gew. lösen bei 15° kaum 0,5 Theile davon auf.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kreatin, und zwar erfolgt die Auflösung langsam, indem das Kreatin dabei auf der obern Schicht der Flüssigkeit schwimmend bleibt.

In Salpetersäure dagegen von 1,34 spec. Gew. sinkt es zu Boden und löst sich auch darin. Diese Auflösung ist farblos, wenn sie im Wasserbad erhitzt wird; sie entbindet dabei salpetrigsaure Dämpfe (vapeurs hyponitriques) und färbt sich gelb. Wird die Auflösung bis zur Trockne abgedampft, so bleibt ein fast farbloser Rückstand, der im Wasser auflöslich ist, mit Chlorplatin einen Niederschlag giebt, und in kleinen Körnern krystallisirt.

Auch in Salzsäure von 1,19 spec. Gew. sinkt das Kreatin unter, und löst sich darin ohne Färbung auf. Wird diese Auflösung abgedampft, so erhält man farblose dendritenartige zusammengruppirte Krystalle, die mit Chlorplatin keinen Niederschlag geben.

Ist es im Wasser aufgelöst, so zersetzt es sich allmählig, stösst einen ziemlich merkbaren ammoniakalischen unangenehmen Geruch aus, und die Flüssigkeit verliert dabei ihre Durchsichtigkeit.

Wird es in einer Glasröhre erhitzt, so knistert es, entbindet Wasserdampf und wird undurchsichtig; darauf schmilzt es, ohne sich zu färben, zersetzt sich, und entbindet Ammo-

niak nebst einem Geruch nach Blausäure und Phosphor; zuletzt endlich stösst es einen gelben Dampf aus, der sich im obern Theile der Röhre, theils in flüssiger, theils fester und prismatischer Gestalt verdichtet. Der kohlige Rückstand dabei ist nur sehr unbedeutend, und lässt bei der Einäscherung nur eine Spur von Asche, die frei von chlorwasserstoffsauren Salzen ist. Es enthält Krystallwasser, welches es bei 100° verliert, dann Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff; aber in Verhältnissen, die noch nicht näher bestimmt sind.

Man erhält es, wenn man den wässrigen Extract des im luftleeren Raume getrockneten Fleisches mit Alkohol behandelt. Unglücklicher Weise verhindern die damit vorkommenden im Wasser sehr löslichen Substanzen, dass es sich mit Leichtigkeit aus seiner Auflösung abscheidet, in Folge dessen der grösste Theil davon in der Mutterlauge zurückbleibt.

Diese Substanz hat, wie man sieht, Analogie mit dem Asparagin, unterscheidet sich aber davon durch folgende Umstände:

1) Es krystallisirt unter gleichen Umständen verschieden von jenem.

2) Es ist löslicher in Alkohol und weniger löslich in Wasser.

3) Seine Auflösung in Schwefelsäure färbt sich nicht bei einer Temperatur, wobei die des Asparagins sich bräunt.

4) Seine Auflösung in Salpetersäure wird gelb, und entbindet salpetrigsaure Dämpfe, während die des Asparagins keine dieser Erscheinungen zeigt.

5) Bei Einwirkung des Baryts giebt es eine Säure, die sehr verschieden von der Asparaginsäure ist.

Vielleicht enthält es ein Ammoniaksalz, das seinen Ursprung einer Verbindung des Ammoniaks mit einer kohlenstoffhaltigen Säure verdanken mag.

Einfluss der verschiedenen Wässer auf das Kochen des Rindfleisches, und über die Eigenschaften des dabei gebildeten Bouillons.

Stellt man den oben beschriebenen Versuch statt mit destillirtem Wasser, mit Wasser an, das $\frac{1}{125}$ seines Gewichts Kochsalz aufgelöst enthält, oder mit pariser Brunnenwasser, das eine Auflösung von schwefelsaurem und kohlensaurem Kalk ist, so werden die Resultate im Wesentlichen, was die Beschaf-

fenheit der flüchtigen oder aufgelösten Substanzen anbelangt, mit jenen übereinstimmen. Aber das Fleisch, welches in diesem mit Chlorüren geschwängerten Wasser gekocht ist, wird, ohne gerade zarter zu sein, doch schmackhafter, und die Abkochung gleichfalls schmackhafter und von stärkerem Geruche sein. Dagegen ist das in Brunnenwasser gekochte Fleisch härter, weniger schmackhaft, und der dabei erhaltene Bouillon von schwächerem Geruch und Geschmak. Vorzüglich ist es der schwefelsaure Kalk, der einen besonders ungünstigen Einfluss auf die Zartheit und den Geschmack des Fleisches, und ebenso auch auf den Geruch und Geschmack des Bouillons ausübt.

Aus dem ersten dieser Versuche darf man jedoch nicht schliessen, dass, jemehr das Wasser Chlorverbindungen aufgelöst enthält, das Fleisch und der Bouillon auch in dem Grade schmackhafter sein würde. Und in der That hat sich auch Herr Chevreul überzeugt, dass mit Kochsalz gesättigtes Wasser härteres Fleisch von einem eigenthümlichen, dem Schinken ähnlichen Geschmacke, und einen Bouillon von schwächerem Geruch und Geschmack giebt.

Einfluss, den die Art des Kochens von Rindfleisch auf seine Eigenschaften hat.

Thut man Fleisch in kaltes Wasser, dessen Temperatur man allmählig bis zum Sieden steigert, oder gleich in siedendes Wasser, so werden die früher beschriebenen Umstände in Bezug auf die Beschaffenheit der festen und flüchtigen Bestandtheile auch hier wieder dieselben sein, aber keineswegs hinsichtlich ihrer Menge oder der des gekochten Fleisches. So wurden zwei Stücken Fleisch ausgesucht, die soviel wie möglich ganz egal waren, und das eine davon in einen irdnen Topf mit $1\frac{1}{2}$ Litre destillirten kalten Wassers gethan, die Temperatur desselben nach und nach bis zum Sieden gesteigert, und auf diesem Puncte 5 Stunden lang erhalten; während das andre in $1\frac{1}{2}$ Litre destillirtes siedendes Wasser gebracht, und ebenfalls 5 Stunden lang sieden gelassen wurde.

Der Geschmack dieses auf letztere Art erhaltenen Bouillons war nach dem einstimmigen Urtheile von zehn Personen weniger gut, als der von gewöhnlichem Bouillon; hierbei hatte

man ausserdem Sorge getragen, beide auf gleichen Concentrationsgrad zu bringen. Der erstere gab bei der Analyse nur $^{10}/_{1000}$ organische Substanzen, und $^{2}/_{1000}$ feste Salze, während man bei dem andern $^{13}/_{1000}$ organische Substanzen und $^{3}/_{1000}$ feste Salze fand.

Andern Theils waren von 500 Gr. Fleisch, welches allmählig bis zum Sieden erhitzt worden war, 326 Gr. gekochtes Fleisch und 3,25 Gr. Fett, das man davon trennen konnte übrig geblieben, während 500 Gr. Fleisch, das in siedendes Wasser gethan worden war, 375 Gr. gekochtes Fleisch lieferten, das fast noch alles Fett enthielt. Dieser Umstand rührt daher; dass das Eiweiss und der thierische Faserstoff durch die plötzlich darauf einwirkende Wärme sogleich erhärten, ehe sie sich noch haben auflösen können, und dadurch eine Art von Ueberzug bilden, der das freie Eindringen des Wassers in das Innere des Fleisches verhindert. Nimmt man endlich statt Rindfleisch, Kalb-, Hammel-, Hühner- oder Rebhuhnfleisch und behandelt sie mit kaltem Wasser, so wird man beim Abdampfen im luftleeren Raume Extracte erhalten, die zwar analog, aber nicht identisch mit dem Extract aus Rindfleisch sein werden, welches auf gleiche Weise behandelt worden ist.

Die Extracte aus Kalb- und Hammelfleisch gaben, wie die aus Rindfleisch, mit Ammoniak einen krystallinischen Niederschlag, der fast ganz aus phosphorsaurer Ammoniakmagnesia besteht. Alle diese reagiren sauer auf Lackmuspapier, und enthalten ausser mehreren andern Salzen, phosphorsauren Kali der nicht niedergeschlagen wird durch Ammoniak.

Der Extract aus Hühnerfleisch ist farblos, von schwachem Geruch, und giebt mit Ammoniak einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia und gelatinösen phosphorsaurem Kalk.

Zerrührt man denselben mit Wasser und erhitzt ihn, so entwickelt er einen sehr deutlichen Geruch nach Hühnerbouillon.

Der Extract aus Rebhuhnfleisch ist gelbroth gefärbt, und besitzt einen stärkern Geruch als die vorhergehenden. Wenn auch der eigenthümliche Geruch nach gekochtem Rebhuhn beim Erhitzen hervortritt, im Fall vorher Wasser zugesetzt worden ist, so könnte man doch nicht behaupten, dass derselbe sich nicht schon aus dem Extracte entwickelt habe, bevor er noch

der Einwirkung der Wärme unterworfen wurde. Denn es schien dieses riechende Princip in der Haut des Rebhuhns zu sein, wenigstens dann, wenn es einige Zeit an der Luft gelassen worden war. *)

Beim Kochen des Fleisches auf gewöhnliche Weise löst sich das Eiweiss auf, bevor noch die Temperatur des Wassers den Punct erreicht hat, wobei diese Substanz coagulirt. Wird die Temperatur plötzlich gesteigert, so wird alles Eiweiss gekocht, und verwandelt sich dabei eines Theils in eine feste unlösliche Masse, welche das Campechepapier ein wenig färbt; diess ist die Substanz, die den Schaum bildet; andern Theils in eine lösliche Substanz, die im Wasser aufgelöst bleibt.

Das Zellgewebe, welches durch alle Theile des Fleisches verbreitet ist, und vorzüglich das, welches das Fett umgiebt, das sehnige Zellgewebe, bilden beim Kochen zwei verschiedenartige Substanzen; die eine löst sich in einem gelatinösen Zustande auf, und die andere bleibt als eine feste, mehr oder weniger weiche und aufgeschwollene Masse zurück.

Das Muskelgewebe, wesentlich aus thierischem Faserstoff bestehend, erleidet dabei, wie das Eiweiss, eine Verhärtung, aber es löst sich gar nichts davon auf, so dass, wenn zwischen den einzelnen Theilchen nicht Eiweiss, gelatinöses Gewebe, und selbst Stearin, Olein und die fette Substanz des Gehirns abgelagert wären, dieses Gewebe viel zu zähe sein würde, um ein gutes Nahrungsmittel abzugeben.

Das aus Olein und Stearin bestehende Fett scheint keine Veränderung zu erleiden; ein Theil bleibt im Fleische zurück, ein andrer schwimmt auf dem Bouillon oben auf.

Die fette Substanz scheint sich nicht weiter zu verändern, und sie trägt dazu bei, dem Bouillon und vorzüglich dem noch warmen, gekochten Fleische den bekannten Geruch zu geben.

Jenes mit dem charakteristischen Fleischgeruch versehene Princip, die Schwefelverbindung, das riechende Princip, und

*) Bei Gelegenheit dieser Beobachtung führt Herr Chevreul an, dass der freie Zutritt der Luft viel Einfluss auf das Entstehen mehrer riechender organischer Principien zu haben scheine; denn bei der Analyse des Bisams hatte er ein Product erhalten, das im Augenblicke der Bereitung vollkommen geruchlos war, und darauf in Flaschen, worin noch Luft war, aufbewahrt, nach Verlauf einiger Monate einen sehr starken Bisamgeruch aushauchte.

die flüchtige, der Essigsäure analoge Säure scheinen gegentheils in Folge eines neuen Gleichgewichtszustandes gebildet zu sein, der zwischen den nähern im Wasser löslichen Bestandtheilen eintritt.

Hieraus folgt, dass, wenn man Fleich theils durch Einwirkung einer Temperatur von 100°, theils durch Austrocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, conserviren kann, dasselbe im ersteren Falle, sobald es im Wasser erhitzt wird, nicht mehr die Fähigkeit besitzen wird, eben solchen Bouillon zu geben, wie das an der Luft getrocknete Fleisch, weil hier das geronnene Eiweiss die Einwirkung des Wassers auf die im Fleische enthaltenen Principien hindert, während dieser Umstand im letztern Falle nicht Statt findet.

Auch rührt hiervon der grösse Unterschied zwischen den Bouillontäfelchen und dem Bouillon her, weil die Abdampfung, wodurch man denselben in ein trocknes Extract verwandelt, ihn zum grössten Theile der aromatischen Principien beraubt, die ihn so schätzbar machen.

Untersuchung über die flüchtigen Principien, die sich während des Kochens von Gemüse in destillirtem, und in mit Salz geschwängertem Wasser entbinden.

Hierbei fand Herr Chevreul, dass der violette Kohl und wahrscheinlich alle Varietäten, die sich diesem anreihen, in destillirtem Wasser gekocht, ein riechendes Princip entband, eigenthümlich mehreren Cruciferen, welches mit Bleiauflösung getränktes Papier stark schwärzte; ein Umstand, der vom Schwefel als Schwefelwasserstoff vielleicht, oder auch von Schwefel in Verbindung mit dem riechenden Principe und Ammoniak herrühren kann. Die Steckrübe und die Pastinake zeigen eine analoge Erscheinung, nur mit dem Unterschiede, dass das Product dann weniger geschwefelt ist, vorzüglich, wenn man mit Pastinakwurzel den Versuch anstellt.

Geröstete Zwiebel entbindet Ammoniak und ein flüchtiges Oel, das noch schwefelhaltiger, als das vom Kohl zu sein scheint.

Die Mohrrübe auf gleiche Weise behandelt, entbindet ein sehr stark riechendes Princip und Ammoniak, ist aber ohne Wirkung auf das mit Bleiauflösung getränkte Papier.

Werden die angeführten Gemüse in destillirtem Wasser

gekocht, das $^1/_{125}$ seines Gewichts Kochsalz enthält, so entbinden sie dieselben Producte; wobei der Geruch der Rüben dann allemal lieblicher, und der der Cruciferen stärker hervortritt.

Untersuchung über die festen Substanzen, die in reinem oder gesalzenem Wasser aufgelöst enthalten sind, wenn solches zum Kochen von Gemüse gedient hat.

Reines Wasser, das zum Kochen dieser Gemüse benutzt worden ist, hat eine röthlichbraune Farbe, und enthält eine merkliche Menge nach Möhren, Steckrüben und Zwiebeln riechende Principien, und hinterlässt beim Abdampfen und Austrocknen bei 100° einen Extract, der vorzüglich aus Folgendem besteht:

1) nach Zwiebeln riechende Principe,
   - Steckrübe - -
   - Möhren - -
2) roth färbende Principe aus der Mohrrübe,
   braun - - - - gerösteten Zwiebel,
3) freie organische Säuren,
4) flüssigen Zucker,
5) eine stickstofffreie Substanz, die sich in Alkohol und Wasser löst,
6) zwei stickstoffhaltige Substanzen (in geringer Menge),
7) Salze:
   schwefelsaurer, phosphorsaurer } Kalk
   phosphorsaure Magnesia,
   Kalisalze.

Gesalzenes Wasser, das bei dem zweiten Versuche zum Abkochen derselben Gemüsearten gedient hatte, war röthlichbraun, und besass einen stärkeren Geruch, als es beim reinen Wasser der Fall war. Sein Geschmack war, abgesehen von dem, dem Salze eigenthümlichen Geschmacke, gleichfalls stärker, und doch enthielt es, bemerkenswerth genug, im Ganzen eine geringere Menge von Extractivstoffen (in dem Bericht 1, bis 1,4). Daraus muss man schliessen, dass das Salz einen starken Einfluss auf die Schmackhaftigkeit des Extractes, den es begleitet, ausübt, ihn hervortreten lässt und bemerkbar macht. Es

erklären sich auch durch diesen Umstand die Vortheile, die die Anwendung des Salzes beim Kochen von Gemüse gewährt, und die Unmöglichkeit, es nachher vortheilhaft zu ersetzen durch späteres Zufügen von Salz an dasselbe Gemüse, das nicht in gesalzenem Wasser gekocht ist.

Einfluss der verschiedenen Wasser auf die Eigenschaften des gekochten Gemüses.

Ueberdiess bemerkt man zwischen demselben Gemüse, das in destillirtem Wasser und solchem, das in mit Salz geschwängertem Wasser gekocht ist, einen Unterschied hinsichtlich des Geruchs, des Geschmacks und vorzüglich der Zartheit. In reinem Wasser gekocht ist es unendlich weniger schmackhaft und riechend, ja diess geht bis zu dem Grade, dass z. B. Zwiebeln, die in destillirtem Wasser gekocht werden, so zu sagen, geruch- und geschmacklos sind, während, wenn diess in gesalzenem Wasser geschieht, sie, abgesehen von dem salzigen Geschmack, einen zuckerartigen Geschmack und ein sehr starkes Aroma nach Zwiebeln besitzen, ausserdem aber noch fast mehr lösliche Substanzen enthalten.

Wasser also, das $^1/_{125}$ seines Gewichts Kochsalz enthält, ist viel geeigneter als reines Wasser, zum Kochen von Gemüse, weil durch Zusatz von Kochsalz seine auflösende Wirkung verringert wird, und es deshalb dem Gemüse weniger die auflöslichen Substanzen entzieht, und es ihnen auch mehr Zartheit, Geruch und Geschmack verleiht.

III.

Elementarzusammensetzung des Alizarin und des Orcin,

von

Robiquet.

(Journal de Pharmacie No. VII. Août 1835.)

In meiner letzten Abhandlung über das Orcin hatte ich die Elementaranalyse dieser Substanz aus dem Grunde nicht mit angeführt; weil ich Willens war, auf gleiche Weise alle Farbstoffe zu untersuchen, die bis jetzt rein dargestellt und

noch nicht analysirt worden sind. Durch die vergleichende Untersuchung dieser Substanzen hoffte ich einigen Aufschluss über ihre nähere Zusammensetzung zu erhalten, und mir z. B. Gewissheit zu verschaffen; ob der Wasserstoff überschüssig ist in den unächten und ob der Kohlenstoff ihre Beständigkeit bedingt.

Da ich aber nicht vorher bestimmen kann, wenn ich mit dieser Arbeit zu Ende sein werde, so will ich einstweilen die über das Orcin und Alizarin erhaltenen Resultate mittheilen.

Alle diejenigen, welche die grossen Schwierigkeiten kennen, die mit dieser Art von Untersuchungen verknüpft sind, werden begreifen, dass man die dabei erhaltenen Resultate nur mit Vorbehalt hinstellen kann, weil ungeachtet aller angewandten Vorsicht, es für gewisse Substanzen, unter deren Zahl die in Rede stehenden gehören, beinahe unmöglich wird, jeder Art von Irrung vorzubeugen. Auch sehen wir, dass die Elementar-Analysen gewisser Substanzen häufig abgeändert werden, weil, abgesehen von den verschiedenen analytischen Methoden, es gewiss selten ist, dass zwei Chemiker, die nicht zusammen ihre Versuche anstellen, sie auch unter ganz gleichen Umständen anstellen. Für diejenigen, welche etwa die Analysen, deren Resultate ich hier mittheile, wiederholen wollen, werde ich daher allemal die Vorsichtsmaassregeln anführen, die ich zur Erreichung einer strengen Genauigkeit treffen zu müssen glaubte.

Was das Alizarin betrifft, so bemerke ich, dass es äusserst schwierig ist, es vollkommen zu reinigen. Um dem von einigen Chemikern, meiner Meinung nach sehr zur Unzeit, erhobenen Zweifel, ob es schon vorher existire, zu begegnen, suchte ich es lange Zeit ohne Hülfe von Sublimation von allen fremdartigen Substanzen zu reinigen, konnte aber auf diesem Wege durchaus nicht zu meinem Zwecke gelangen. Die wahre Ursache davon glaubte ich in seiner innigen Verbindung mit einer gewissen Menge phosphorsaurem Kalk zu finden, der ihm gleichsam als Beize dient, und es überall begleitet; und zwar in dem Grade, dass, welches Mittels man sich auch bedienen möge, um diese färbende Substanz aufzulösen, sie nie vollständig von dem mit ihr verbundenen, phosphorsauren Kalk getrennt werden kann. Man mag nun Aether, Alkohol, alkali-

sche Flüssigkeiten, concentrirte Säure nehmen, dieses Salz wird überall bei dem Alizarin bleiben, und mit ihm niedergeschlagen werden, daher muss es sich auch nothwendig in den Farben wiederfinden, die man mit Krapp hervorbringt. Also müsste man sagen, dass eine Substanz, welche in einem hohen Grade von Intensität alle die hauptsächlichsten Eigenschaften des Körpers, aus dem sie als Extract gewonnen ist, wieder hervorbringt, nicht darin vorher existire, weil man, um sie darzurtellen, seine Zuflucht zur Sublimation nehmen muss!

Ist es aber endlich gelungen, durch dieses Mittel den phosphorsauren Kalk wegzuschaffen, so stösst man noch auf einen andern Uebelstand, der von der Gegenwart einer fetten, oder harzigen Substanz herrührt, die dem Alizarin beinahe mit derselben Hartnäckigkeit anhängt, wie jenes Salz selbst, sich auch theilsweise mit demselben verflüchtiget, und alle Theile davon imprägnirt. Hiervor suche ich mich so viel wie möglich durch folgende Verfahrungsweise zu schützen:

Ich nehme einen weingeistigen Extract von gewaschenem Krapp, versetze ihn wiederholt mit kleinen Mengen Aether, und schaffe auf diese Art, freilich mit einem grossen Verlust an Farbstoff, sehr viel von dem öligen Producte weg. Die Flüssigkeit lasse ich dann an der Luft trocknen, und thue 2 bis 3 Grammen dieses so gereinigten Products in einen Platintiegel von ungefähr 100 Grammen Capacität, welchen ich mittelst eines Triangels in den er bis zur Hälfte hineingeht, über einen Abdampfofen der kleinsten Art, der mit zwei Thüren versehen ist, stelle. Hier gebe ich nun anfangs ein sehr mässiges Feuer, und lüfte von Zeit zu Zeit den Deckel des Tiegels, um die ersten Dämpfe, die noch von einem Rückstand an fetter Substanz herrühren, entweichen zu lassen. Darauf steigere ich die Temperatur ein wenig, und lasse nun den Tiegel verschlossen. Bemerke ich daraus Dämpfe in die Luft aufsteigen, so schliesse ich die innere Thür, um das Feuer zu schwächen, und lasse wieder etwas Luft hinein, sobald es ausgehen will. Habe ich die Temperatur ungefähr eine halbe Stunde lang auf diese Weise regulirt, dass die Dämpfe weder eine zu plötzliche Condensation, noch eine zu starke Expansion erleiden, um sich ausserhalb zu verbreiten, so schliesse ich von Neuem die innere Thür des Ofens, und lasse denselben mit dem Tiegel zu-

gleich erkalten. Gewöhnlich findet er sich dann mit schönen langen und rothen durchsichtigen Nadeln angefüllt, die an einem ihrer Enden prismatisch, und wie die Spitze eines Degens zugespitzt sind. War die Temperatur nicht hoch genug, so findet man anstatt jener gut ausgebildeten Nadeln, nur schneeige blassgelbe Flocken. In dem einen, wie dem andern Falle nimmt man das Sublimat leise mit der Fahne einer Feder ab, und wendet dabei die grösste Behutsamkeit an, um nicht zu gleicher Zeit etwas von der aufgeschwollenen Kohle, auf welcher die Krystalle theilweise aufsitzen, mit loszumachen. Ist diess geschehen, so erhitzt man von Neuem den kohligen Rückstand, und steigert die Temperatur etwas mehr, als bei dem vorhergehenden Versuche. Hierbei geschieht es oft, dass man schönere Nadeln erhält, und zwar desshalb, weil man eine mehr erhöhte Temperatur anwenden kann; die Dämpfe bilden sich langsamer und in geringerer Menge. Soll dieses Product zur Analyse dienen, so breitet man es auf ein Blatt weisses Papier aus, um mittelst kleiner Pincetten einige Kohlentheilchen, welche der Beobachtung haben entgehen können, davon zu trennen, und spühlt endlich zur grössern Vorsicht die Krystalle mit ein wenig Aether ab, worauf man sie stark zwischen zwei Stückchen Fliesspapier presst, um die fette Substanz, mit der sie noch imprägnirt sein könnten, bis auf die letzten Spuren davon abzuscheiden. Alle diese Details werden zu sehr ins Kleinliche zu gehen scheinen, und nur von denen gewürdigt werden, die diese Versuche wiederholen wollen. Ich habe diese Analyse sehr oft angestellt, und zwar sowohl nach ganz von einander abweichenden Methoden, als auch zu ganz verschiedenen Zeiten, und doch hinreichend übereinstimmende Resultate erhalten, um sie mit Vertrauen zu veröffentlichen. Bei der Analyse bietet das Alizarin nicht mehr Schwierigkeiten dar, als überhaupt die andern flüchtigen Substanzen. Dabei muss man Sorge tragen, die Röhre in ihrer ganzen Länge ziemlich gleichförmig zu erhitzen, damit ein Theil der flüchtigen Substanz sich an einem Orte nicht leichter condensiren könne, als an einem andern; auch muss man alle vordern Theile der Röhre so lange wie möglich rothglühend erhalten, und nur langsam zur Verbrennung schreiten. Denn es geschieht, ungeachtet aller angewandten Vorsichtsmaassregeln, bisweilen, dass die Substanz

sich an dem entgegengesetzten Ende der Röhre festsetzt, und wenn man dann diesen Theil zu plötztich erhitzt, so bilden sich auf einmal viel Dämpfe, wovon ein Theil der Einwirkung des Kupferoxyds entgehen kann.

Was das Orcin betrifft, so ist seine Darstellung, ausser mit den erwähnten Schwierigkeiten, noch mit neuen verknüpft, welche vorzüglich von dem Krystallisations-Wasser, das diese Substanz enthält, seiner Zersetzbarkeit durch Wärme, und seiner Flüchtigkeit herrühren. Niemals konnte ich es dahin bringen, es durch Wärme vollkommen auszutrocknen, und doch war diese angewendete Temperatur fast 100°. Aber diese Temperatur ist, wenn sie lange darauf einwirkt, hinreichend, das Orcin stark zu färben, und zu bewirken, dass es beständig Dämpfe verbreitet; ich hielt es daher für besser, zur Analyse nur destillirtes Orcin zu gebrauchen, weil, wenn man die Producte bebricht, man gewiss ist, ein wasserfreies Product zu erhalten, so bald die hier folgenden Vorsichtsmaassregeln nicht versäumt werden. Die ersten Portionen führen alle Feuchtigkeit mit fort, die übrig sein kann, aber diese Destillation hat ihre grossen Schwierigkeiten; sie darf nicht zu langsam geschehen, und gleichwohl muss man das Verkohlen vermeiden. Um vor diesen beiden Uebelständen, so viel wie möglich, sicher zu sein, bediene ich mich einer sehr kleinen Glasretorte, worein ich das gereinigte, und seines Krystallwassers bei einer Temperatur von 100° beraubte Orcin thue. Diesh Retorte setze ich mittelst eines Triangels auf einen kleinen Ofen, und bedecke sie mit einem gebogenen Drathgitter. Durch diese Einrichtung kann ich oberhalb und unterhalb erhitzen, und dadurch verhindern, dass die Dämpfe sich im Gewölbe der Retorte condensiren, und wieder in den untern Theil zurückfallen, wo sie denn von Neuem der verlängerten Einwirkung der Hitze ausgesetzt sein, und durch dieselbe eine grössere oder geringere Einwirkung erleiden würden. Anfangs erhitze ich nur ziemlich mässig, um blos Feuchtigkeit zu entbinden. Hat das Sieden so lange gedauert, dass die Dämpfe schwer und neblig werden, und das condensirte Product durch und durch fest wird, so wechselt man die Vorlage, was bei mir gewöhnlich ein Uhrglas ist. Hierbei muss man, wie bei dem Antimonchlorür, Sorge tragen, eine glühende Kohle längs des Retortenhalses

hin und her zu führen, um da die Condensation des Productes zu verhindern, und sein Abfliessen zu erleichtern. Sobald man bemerkt, dass die Flüssigkeit sich färbt, wechselt man von neuem den Recipienten. Das überdestillirte Orcin gesteht zu einer Art sehr derber krystallinischer Emaille; diese bricht man in Stücke, und drückt sie in eine vollkommen trockne, mit einem eingeschmirgelten Stöpsel versehene Flasche.

Bevor ich diese Substanz verlasse, muss ich noch eine ziemlich interessante Beobachtung mittheilen, die ich anzuführen bisher unterlassen habe; es ist die, dass jene Substanz, ohne noch Farbstoff zu sein, nichts desto weniger einige der Charaktere desselben zeigt; sie ist neutral, flüchtig, und wird, was noch merkwürdiger ist, wie die Farbstoffe, durch Knochenkohle absorbirt. Bei wiederholten Versuchen bemerkte ich nämlich, dass ich durch Anwendung dieses Reinigungsmittels einen bedeutenden Verlust erlitt, und es geschah sogar auch einmal, dass, bei Anwendung einer grössern Menge Knochenschwarz, das Orcin vollständig absorbirt wurde, und ich nur ein Wasser erhielt, das mit einigen Kalksalzen geschwängert war.

Die übereinstimmendsten Resultate einer ziemlich grossen Menge von Analysen des Alizarins gaben als Mittelzahl auf 0,5 Gr. Substanz:

Wasser	0,168 Gr.
Kohlensäure	1,285 Gr.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	71,025
Wasserstoff	3,744
Sauerstoff	25,194

Hieraus erhält man durch Division mit den Atomgewichten:

Kohlenstoff	0,92968
Wasserstoff	0,60008
Sauerstoff	0,25194

Diess führt zu folgenden Zahlen:

Kohlenstoff	3690
Wasserstoff	2382
Sauerstoff	1000

$= C_{37} H_{24} O_{10}$

Und wenn man nach dieser Formel berechnet, findet man, dass die wahre Zusammensetzung in 100 sein würde:

Kohlenstoff	71,096
Wasserstoff	3,764
Sauerstoff	25,140

Diess ist ein Resultat, was wenig von dem durch die Analyse erhaltenen abweicht.

Als Mittelzahlen bei den Analysen des Orcins fand ich, dass 0,5 Gr. geben:

Wasser	0,3072
Kohlensäure	1,240

Das giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	68,574
Wasserstoff	6,826
Sauerstoff	24,598

Hieraus erhält man folgende Zahlen-Verhältnisse:

Kohlenstoff	8,9714	$= C_9 H_{11} O_{2,5}$
Wasserstoff	10,9480	oder
Sauerstoff	2,4598	$C_{18} H_{22} O_5$

Die Formel:

C_{18}	=	1375,84
H_{22}	=	137,27
O_5	=	500,00
		2013,11

giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	68,345
Wasserstoff	6,817
Sauerstoff	24,838
	100,00.

Diese Resultate stimmen sehr nahe mit den bei der Analyse erhaltenen überein.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Ueber Anstrichfarben,*

von

Dr. Luedersdorff.

Das *Journal des connaisances usuelles* empfahl vor einiger Zeit eine Art schnell trocknender Anstrichfarben, die besonders in Paris, um die Aufmerksamkeit des Publicums stets rege zu erhalten, zur schnellen und immer wechselnden Auffrischung der Kaufläden, vielfach in Anwendung sind. Diese Farben werden mit einer Auflösung von venetianischem Terpentin in Weingeist bereitet, so dass also nach ihrem völligen Austrocknen das zurückbleibende Fichtenharz das Bindemittel bildet. Da das Harz nun aber eine eben so spröde als mürbe Substanz ist, so können diese Farben sichtbar nur eine geringe Festigkeit haben, und ihre Anwendung wird daher wohl allein dadurch gerechtfertigt, dass man eben nur eine kurze Dauer von ihnen verlangt.

Bereits vor längerer Zeit wurde ich von einem hiesigen Staffirmaler um Rath gefragt, wie dem so schnellen Vergelben *weisser* Oelfarben vorzubeugen, und ein durchaus weisser Anstrich dauernd zu erhalten sei. Die Aushülfe lag ziemlich nah, und so veranlasste ich den Mann, nachdem ich nicht ohne Mühe das Vorurtheil, dass ohne Oel kein fester Anstrich möglich sei, in ihm besiegt hatte, zu einem Versuch im Grossen. Das Resultat war das erwartete, und die Dauerhaftigkeit der Farbe hat sich bis jetzt, während eines Zeitraumes von zwei und einem halben Jahre, vollständig bewährt; ich nehme daher nicht länger Anstand, die Bereitung dieser Farben mitzutheilen, die in Hinsicht des schnellen Trocknens und der Beschaffenheit den *couleurs lucidoniques* ähnlich sind.

Bekanntlich ist die Ursache des Gelbwerdens weisser Oelfarben das *Oel*, welches, gleichviel ob zu Firniss gekocht oder im reinen Zustand, immer gelb wird, sobald man es der Einwirkung des Lichts entzieht. Und dieses Vergelben findet in um so höherem Grade Statt, je weniger das Oel dem Lichte ausgesetzt ist, so dass selbst das gebleichteste, in absolut dunklen Schränken, nach kurzer Zeit wiederum gelb, und endlich sogar braun wird. Unter denselben Bedingungen sehen wir nun auch das Vergelben der Oelfarben, namentlich der *weissen*, weil es hier um so auffallender ist, eintreten, es liegt also, selbst ohne Gegenversuch, klar am Tage, dass allein dem Oel die Schuld beizumessen sei. Wäre demnach den Farbstoffen, anstatt des Oeles ein anderes Bindemittel beizugeben, welches unter gleichen Vorzügen nicht die üble Eigenschaft, im Dunklen gelb zu werden, besässe, so wäre folglich auch dem Gelbwerden, oder überhaupt dem Nachdunkeln dieser Farben vorgebeugt.

Betrachten wir nun die trocknenden Oele in ihrer Eigenschaft als Bindemittel, so zeigt sich, dass sie ihren Werth als letzteres einzig und allein dadurch erlangen, dass sie, durch Aufnahme von Sauerstoff in eigenthümliche *Harze* übergehen. Diese Harze sind also, nach dem völligen Austrocknen der Oelfarben, das einzige Bindemittel, und sie sind es, denen die Oelfarbe ihre Festigkeit verdankt. Während dieses Verharzens, also während des Trocknens der Farbe, findet nun, insbesondere bei Mangel an hinreichender Luft, das Gelbwerden Statt, wie die Erfahrung überflüssig beweist; wenn man daher nicht erst das allmählige Uebergehen des Oeles in Harz abwartete, sondern dem Farbstoffe gleich ein bereits fertig gebildetes, und zwar farbloses Harz als Bindemittel beigäbe, so könnten die Farben sich nicht mehr verändern. Denn erstens hätte die Farbe nicht den Process des Verharzens, in dem das Gelbwerden besonders Statt findet, zu bestehen, und zweitens wäre sie durch ein Bindemittel befestigt, welches ihr alle Eigenschaften der Oelfarben giebt, sich dabei aber im Dunklen nicht stärker färbt, als jedwede andere solide Materie.

Anscheinend gewährt uns nun die grosse Anzahl von Harzen, mit denen uns die Natur reichlich versorgt hat, auch eine eben so grosse Auswahl, allein diese Auswahl ist in der

That nicht so bedeutend. Denn erstens muss ein zu obigem Zweck dienendes Harz möglichst farblos sein, sobald nämlich von weissen Farben die Rede ist, zweitens muss es Festigkeit genug haben, um die mit ihm verbundene Farbe dauerhaft zu machen, und drittens darf es nicht zu hoch im Preise stehen, was endlich auch noch von dem erforderlichen Auflösungsmittel gilt. Was die Festigkeit anbelangt, so steht der Schellack obenan, allein seine Farbe, die bei den helleren Sorten an sich nicht sehr hinderlich sein würde, wird es dadurch, dass das Bleiweiss, als *basisch* kohlensaures Bleioxyd, auch basisch auf dieselbe wirkt, und den *rothen* Farbstoff des Schellacks entwickelt, welcher der damit bereiteten weissen Farbe einen beträchtlichen Stich ins Rothe giebt. Bei gebleichtem Schellack ist diess natürlich nicht der Fall, allein er steht, wenigstens jetzt noch, zu hoch im Preise, als dass er hier Anwendung finden könnte. Das letztere gilt ebenfalls vom *Copal*, und diess um so mehr, als derselbe auch noch eines zu theuren Auflösungsmittels bedarf. Das *Fichtenharz*, welches oft sehr weiss im Handel vorkommt, und dessen Anwendung auch kein hoher Preis verhindert, ist gleichwohl viel zu brüchig, um hier benutzt zu werden, dessen ungeachtet aber mag es von der Bereitung dieser Farben nicht gänzlich ausgeschlossen sein, wenn, wie ich bereits im Eingange erwähnt habe, keine grosse Haltbarkeit verlangt wird. Der *Sandarack* ist eins der härtesten und farblosesten Harze, und er würde das vortrefflichste Bindemittel bilden, wenn nicht ein, der Eigenthümlichkeit desselben angehöriger, Uebelstand seine Anwendung wenigstens erschwerte. Dieser Uebelstand ist indessen nicht von der Art, dass ihm nicht zu begegnen wäre, und so giebt denn der Sandarack, wenn auch nicht unbedingt, doch einen schätzbaren Stellvertreter des Leinöls für Anstrichfarben. Die übrigen Harze sind grösstentheils noch weniger zulässig; theils sind sie stark gefärbt, theils zu brüchig, theils schliesst sie ein hoher Preis von dieser Nutzanwendung aus; nur das *Dammarharz* macht noch eine zu berücksichtigende Ausnahme, und ich werde daher weiter unten auf dasselbe zurückkommen.

Soll nun irgend eines der genannten Harze als Bindemittel benutzt werden, so muss es natürlich zuvor aufgelöst sein. Als praktisch anwendbare Auflösungsmittel stellen sich uns aber

nur zwei Flüssigkeien dar, nämlich der *Weingeist* und das *Terpentinöl*, beide sind gleich gut, doch ist nicht immer das eine für das andere zu nehmen, das Auflösungsmittel muss sich vielmehr nach der Beschaffenheit des Harzes richten, indem nicht alle Harze im Weingeist und Terpentinöl gleich auflöslich sind. So ist für Copal, Schellack und Sandarack nur der Weingeist, für Dammarharz nur das Terpentinöl anzuwenden, weil jene nur in Weingeist, diess nur in Terpentinöl auflöslich ist. Fichtenharz ist es in beiden, venetianischer Terpentin zwar auch, indessen ist für diesen doch nur Weingeist zweckmässig, indem eine Auflösung in Terpentinöl viel zu schwer austrocknen würde.

Wie ich bereits erwähnt habe, eignet sich also *Sandarack* zur Darstellung von Harzfarben, wofern man Spiritus als flüssiges Medium anwenden will, am besten. Die Bereitung ist folgende:

Zuerst wird der Sandarack ausgelesen, denn so, wie er in den Handel kommt, ist derselbe stets mit Stückchen Holz und Baumrinde vermengt, welche die Auflösung immer bedeutend färben würden. Nachdem diess geschehen ist, werden in einem passenden Kochgefäss

16 Loth Sandarack,
4 Loth venetianischer Terpentin

mit 48 Loth Weingeist von 90% Tralles (0,833 spec. G.) übergossen, und über einem schwachen Kohlenfeuer, oder über einer Spirituslampe, unter fleissigem Umrühren so weit erhitzt, dass die Mischung dem Kochen nahe kommt, jedoch nicht wirklich kocht. Wird die Mischung in dieser Wärme bei öfterem Umrühren eine Stunde lang erhalten, so ist alles aufgelöst, und der Firniss fertig, er kann nach dem Erkalten sofort zur Bereitung der Farbe gebraucht werden. Was den venetianischen Terpentin in der Zusammensetzung des Firniss anbelangt, so ist derselbe deshalb nöthig, weil die nachherige Farbe, ohne denselben, zu schnell trocknen und sich daher nur sehr schwer streichen lassen würde. Der anzuwendende Weingeist darf keine geringere Stärke haben als oben angeführt ist, denn erstens löst sich der Sandarack nicht leicht in schwächerem Weingeist auf, und zweitens, wenn er sich noch auflöst, so schlägt sich, sobald beim Verdunsten des Weingeists zu viel

Wasser zurückbleibt, derselbe pulverförmig nieder, und die emulsionsartig vertheilten Harztheilchen kommen zu keinem innigen Zusammenhang.

Um jetzt mit diesem Firniss das Bleiweiss zu verbinden, muss dasselbe zuvor mit Wasser fein abgerieben und wieder getrocknet sein. Es wird alsdann auf einem Reibstein mit etwas wenigem Terpentinöl, und zwar mit nicht mehr als nur eben nöthig ist, um die Masse mit dem Reiber bearbeiten zu können, abermals abgerieben, weil das Bleiweiss beim Trocknen denn doch wieder in einigen Zusammenhang kommt, der nothwendig aufgehoben werden muss, bevor der Firniss hinzukommt. Mit dem Firniss selbst das letzte Abreiben zu bewirken, geht nicht an, weil derselbe zu schnell trocknet. Das so vorbereitete Bleiweiss wird darauf mit so viel von dem Firniss zusammen gerührt als nöthig ist, um eine streichbare Farbe darzustellen, und hierzu erfordert 1 Pfd. Bleiweiss gerade ½ Pfd. Firniss.

Beim Anstreichen mit dieser Farbe muss man sich eines etwas eiligen Streichens befleissigen, indem sie sehr schnell trocknet. Aus demselben Grunde darf man denn auch diejenigen Stellen, welche eben gestrichen sind, nicht sogleich wieder mit dem Pinsel berühren, weil sich sonst die hier im halbtrocknen Zustande befindende Farbe wieder aufnimmt. Dahingegen kann man nach Verlauf einer halben Stunde, ohne eine Wiederaufnahme befürchten zu müssen, sogleich den zweiten Anstrich darüber bringen. Das schnelle Trocknen ist eine grosse Bequemlichkeit, denn der Anstreicher kann ohne alle Unterbrechung seine Arbeit fortsetzen, indem, wenn derselbe z. B. eine Thür zu streichen hätte, wohl eine halbe Stunde darüber hingeht, bevor er damit fertig ist, er kann also, sobald er mit dem ersten Anstrich unten aufgehört hat, sofort mit dem zweiten oben wieder anfangen. Was die fernere Handhabung des Streichens dieser Farbe, die natürlich wie jede andere ihre Eigenthümlichkeit hat, anbelangt, so lass ich diess auf sich beruhen, da man ihr in der Anwendung augenblicklich die nöthige Behandlungsweise ablernt. Dahingegen muss ich eines Umstandes, auf den ich bereits hingedeutet habe, noch näher erwähnen, indem sich derselbe auf eine Eigenthümlichkeit dieser Farbe bezieht, die ohne Abhülfe bei der Arbeit störend wird. Nach einiger Zeit fängt die Farbe näm-

lich an in dem Gefäss, aus welchem man streicht, immer dikker zu werden, so dass sie endlich die Consistenz eines dicken Milchrahms erlangt, ohne jedoch zu gerinnen. In diesem Zustand streicht sich dieselbe nur schlecht, man muss sie also von Zeit zu Zeit wieder etwas verdünnen. Das Verdünnen darf indess nicht mit Weingeist geschehen, denn jenes Dickwerden tritt nicht etwa in Folge eines Verdunstens des Weingeistes ein, sondern es ist der Ausdruck einer chemischen Verbindung des Sandaracks mit dem Bleiweiss. Wie ich schon erwähnt habe, ist das Bleiweiss *basisch* kohlensaures Bleioxyd, es hat daher das Bestreben, sich völlig zu neutralisiren, und diess bewirkt es, indem sich ein Antheil in neutrales kohlensaures Bleioxyd verwandelt, während sich der andere Antheil, dem dadurch die Kohlensäure gänzlich entzogen ist, mit dem Harz sättigt. Diese Verbindung ist nun im Weingeist nicht auflöslich, sie muss folglich, da ein Antheil des Harzes aus dem aufgelösten Zustand in den concreten übergeht, die Farbe verdicken. Aus eben dem Grunde darf man also nicht mit Weingeist verdünnen, indem derjenige Antheil des Harzes, dessen sich das Bleioxyd bemächtigt hat, als *Bindemittel* ausgeschieden ist, durch Weingeist allein also nicht ersetzt werden kann. Wenn also die Farbe die frühere Festigkeit behalten soll, so muss man derselben beim Dickwerden wiederum von der Auflösung des Sandaracks zusetzen, wovon indess nicht viel erfordert wird.

Nach dem Trocknen ist die Farbe glanzlos, man müsste ihr denn sehr viel von der Harzauflösung zugesetzt haben. Werden die mit derselben angestrichenen Gegenstände, jedoch nach völligem Austrocknen, mit einem wollenen Tuch gerieben, so nimmt die Farbe einen sehr feinen angenehmen Glanz an.

Wendet man anstatt des Sandaracks als Bindemittel gebleichten Schellack an, so wird seine Auflösung in derselben Weise und in derselben Zusammensetzung bewirkt, wie ich beim Sandarack angegeben habe. Der aus dem Schellack gebildete Firniss ist indess nach dem Erkalten viel dickflüssiger als der aus Sandarack, und diess entsteht daher, weil mit dem eigentlichen Schellackharz noch ein anderes Harz verbunden ist, welches sich im Spiritus nicht auflöst, sondern nur darin gallertartig aufschwillt, und so, obschon es nur in sehr gerin-

ger Menge vorkommt, die Dickflüssigkeit der Auflösung bewirkt. Gleichwohl lässt sich die hiermit bereitete Farbe sehr gut streichen, und sie hat den Vorzug, während der Arbeit nicht dick zu werden, indem die auch hier in jedem Fall entstehende Verbindung des Schellacks mit Bleioxyd, wahrscheinlich im Spiritus auflöslich ist.

Ausser obigen ist noch eine zweite Reihe dieser Farben zu bilden, wenn man nämlich anstatt des Weingeistes, sich des *Terpentinöles* zur Auflösung des Harzes bedient. Freilich haben diese Farben den Nachtheil, das sie sehr stark riechen, obwohl nicht so anhaltend wie die Oelfarben, denn nach 24 Stunden ist auch bei jenen der Geruch fast gänzlich verschwunden. Dahingegen kommt ihnen die viel leichtere Handhabung beim Anstreichen, eine noch grössere Weisse und ein billigerer Preis zu gute. Die Bereitung ist eben so einfach, nur ist man in der Wahl der Harze viel beschränkter als bei Bereitung der Spiritusfarben, da die Zahl der Harze, welche in Spiritus auflöslich sind, grösser ist als die derjenigen, die sich in Terpentinöl auflösen. Gleichwohl hat man nicht weit zu suchen; das Dammarharz empfiehlt sich von vorn herein durch seine Farblosigkeit, seine hinreichende Härte und durch seinen niedrigen Preis zu der verlangten Anwendung. Bei der Bereitung der Auflösung muss man jedoch ein anderes Verhältniss wählen, als ich für die Spiritusfarben vorgeschrieben habe. So wie dort, kommt es nämlich auch hier darauf an, dem trocknen Farbmaterial soviel des Bindemittels beizugeben, dass die daraus entstehende Farbe Festigkeit genug erhält. Bei der Bestimmung des obigen Verhältnisses für Spiritusfarben, bin ich von dem, durch einen directen Versuch gebildeten Princip ausgegangen, dass, wenn 1 Pfund Bleiweiss, um gehörig abgerieben werden zu können, 4 Loth Leinölfirniss, und zur Verdünnung 6 Loth Terpentinöl gebrauchen, diese 4 Loth Leinölfirniss als die erforderliche Quantität an Bindemittel zu betrachten sind. Da nun ein Terpentinölfirniss das Bleiweiss viel mehr durchdringt als ein Weingeistfirniss, ihm also die Eigenschaft zu decken im höheren Grade benimmt, folglich weniger Terpentinölfirniss nöthig ist, um eine gleiche Deckung und Streichbarkeit der Farbe zu erhalten, so muss der letztere um so viel

mehr Harz aufgelöst enthalten, als der Farbe weniger von demselben zugesetzt wird.

Aus dieser Ursache wird denn der Dammarfirniss in folgendem Verhältniss und folgendermaassen bereitet:

16 Loth Dammarharz in kleine Stückchen zerstossen
32 Loth Terpentinöl

werden in einem Kochgefäss, wie ich beim Spiritusfirniss angegeben habe, bis auf 60 — 70 Grad R. erhitzt, und unter fleissigem Umrühren, so lange in dieser Wärme erhalten, bis alles aufgelöst ist, wozu ebenfalls ungefähr eine Stunde erforderlich ist. Nach dem Erkalten giesst man den Firniss von etwaigen Unreinigkeiten ab, und bewahrt ihn in Flaschen zum Gebrauch auf.

Soll eine Farbe mit demselben dargestellt werden, so verfährt man, wie ich diess oben beschrieben habe, doch kann man das mit Wasser abgeriebene und wieder trockene Bleiweiss, gleich mit dem Firniss, zum zweiten Mal abreiben. Im Ganzen erfordert alsdann 1 Pfund Bleiweiss 12 Loth dieses Firnisses.

Eine Farbe dieser Art streicht sich ziemlich eben so wie Oelfarbe, sie wird nicht dick und trocknet nicht so plötzlich wie die Spiritusfarben, doch aber schnell genug, um nach einer guten halben Stunde den zweiten Anstrich zu vertragen. Sie ist nach dem Trocknen bei zwei Anstrichen ebenfalls matt, nimmt indess nicht so leicht eine Politur an wie die Spiritusfarben. Will man daher den Anstrich glänzend haben, so darf man nur mit dem reinen Firniss, dem man für diesen Zweck jedoch noch die Hälfte seines Gewichtes Terpentinöl zugesetzt hat, die angestrichenen Gegenstände überziehen. Besser ist es indess noch, wenn man sich hierzu eines mit Spiritus bereiteten Firnisses von gebleichtem Schellack oder Sandarack bedient, indem der Dammarfirniss für sich, also ausserhalb seiner Verbindung mit Bleiweiss, nicht die Festigkeit jener Harze besitzt; und daher weniger gut widersteht, wenn die mit ihm überzogenen Gegenstände vielfach gehandhabt werden.

Was die Elasticität dieser Farben anbelangt, so steht dieselbe allerdings den frisch aufgestrichenen Oelfarben nach, da wir indessen von unsern Stubenthüren, Fensterrahmen u. s. w. eben keine grosse Biegsamkeit verlangen, so ist diese anderwärts

ganz gute, hier aber überflüssige, Eigenschaft leicht zu entbehren. Dabei denke man sich aber auch die Farben nicht ohne Elasticität. Auf ein Blech gestrichen lassen sich dieselben, nach ihrem absoluten Austrocken, während mehrerer Monate, bis zu einem Winkel von 90° biegen, ohne eine Spur des Reissens erkennen zu lassen, und erst beim Biegen in einen spitzen Winkel werden kleine Risse bemerkbar. Damit diese Farben gleichwohl aber auch zum Anstrich metallener Gegenstände, welche lackirt werden sollen, brauchbar sind, was eben so wünschenswerth ist, da, namentlich in Weiss, auch für diese Gegenstände durchaus keine reine Farbe existirt, so habe ich den Firnissen auf jedes Pfund ein Loth *Ricinusöl* zugesetzt, und dadurch Farben erhalten, die in Hinsicht der Elasticität jeder Anforderung entsprechen. Das Ricinusöl schien mir zu diesem Zweck ganz geeignet: Erstens ist es ein fettes Oel, welches ausserordentlich schwer trocknet und dann eine durchaus biegsame Masse bildet. Zweitens ist es an sich fast ganz farblos und bleibt nach meiner Erfahrung selbst in völlig dunkeln Räumen, wo Leinöl, Mohnöl und Nussöl gänzlich vergelbten, ganz weiss; und drittens endlich ist es das einzige helle Oel, welches in Weingeist von 90% fast in allen Verhältnissen *auflöslich* ist. Es ist ausserdem jetzt billig genug im Preise, so dass auch von dieser Seite nichts seiner Benuzzung im Wege steht, die einen noch höhern Werth erlangen würde, wenn man es zum schnellen Austrocknen bewegen könnte, damit es auch der feineren Oelmalerei zugänglich würde.

Zum eigentlichen Lackiren solcher Gegenstände, die mit obigen Farben gegründet sind, dürfte man natürlich keinen Oelfirniss anwenden, denn wenn nun auch die *Farbe* nicht vergelbt, so würde es dieser, und man hätte nichts gewonnen; dagegen würde sich auch hier der gebleichte Schellack vortrefflich bewähren. So werden denn diese neuen Farben dem ausgebreiteten Industriezweig der Staffiermalerei gewiss von grossem Nutzen sein, und diess um so mehr, als sie, ausser einer leichten Behandlungsweise, mit der grössten Eleganz auch eine ausserordentliche Festigkeit verbinden, und durch

keinen grossen Kostenaufwand in ihrer Anwendung behindert sind.

---

2) *Ueber eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelblei von Molières, Departement du Gard,*

von

G. Boulanger.

(Annales des Mines. Tom. VII.)

Diess Mineral war nebst einigen andern aus dem Departement du Gard von Herrn Martin an das Laboratorium der Bergschule zu Paris übersendet worden. Es findet sich in der Umgegend von Molières, im Canton du Vigan, und zwar, wie Herr Martin bemerkt, in bedeutender Menge; jedoch hat derselbe keine näheren Notizen über die Umstände, unter denen es sich findet, seiner Sendung beigefügt.

Das erwähnte Mineral kommt in krystallinischen Massen vor, hat einen fasrig gewundenen Bruch, und zeigt keine eigentlichen Krystalle; es ist von bläulich grauer Farbe, metallischem Ansehen, und mit kleinen Partien von Eisenoxydhydrat, und einer gelben Substanz bedeckt, welche nach den im Kleinen angestellten Versuchen, aus einer oxydirten Verbindung von Antimon und Blei zu bestehen, und ihre Entstehung einer Zersetzung des Minerals zu verdanken scheinen. Die Gangart ist Bergkrystall und Eisenkies. Die Dichtigkeit dieses Minerals ist bei gewöhnlicher Temperatur, und ausgesuchten, von der Gangart wohlgereinigten Stücken 5,97.

Vor dem Löthrohre schmilzt diese Substanz sehr leicht, stösst den Geruch nach schwefliger Säure aus, und giebt weisse Dämpfe von Antimonoxyd; ausserdem belegt sich die Kohle noch mit einem gelblichen Ringe, zum Beweise, dass Blei darin enthalten ist. Arsenik konnte dabei nicht aufgefunden werden. Salpetersäure greift es sehr leicht an, und es bildet sich ein Niederschlag von antimonsaurem, und antimonigsaurem Bleioxyd. Concentrirte siedende Salzsäure löst es vollständig auf, entwickelt dabei Schwefelwasserstoff, und hinterlässt einen Rückstand von Quarz und Kies. Die erhaltene Flüssigkeit enthält blos Blei, Antimon und ein wenig Eisen und Kupfer. Um diese

Substanz zu analysiren, wurde sie sehr fein gepülvert u t concentrirter siedender Salzsäure in einer Retorte behandelt, um etwaige flüchtige Chlorverbindungen aufzufangen, jedoch enthielt die Vorlage der Retorte keine Spur davon. Es wurde nun zu der Flüssigkeit Weinsteinsäure gesetzt, und nach Verdünnung mit Wasser dieselbe filtrirt, um die Gangart davon abzusondern, darauf letztere zur Trockne gebracht, gewogen, und in Königswasser aufgelöst.

Die salzsaure Flüssigkeit wurde fofort mit Ammoniak übersättigt, und darauf mit einem Ueberschuss von Schwefelwasserstoff versetzt, und so das Ganze mehrere Tage lang bei einer gelinden Wärme digeriren gelassen. Hierauf wurde das unlösliche Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefeleisen abfiltrirt, die abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Antimon enthielt, mit Essigsäure übersättigt, und damit gekocht. Das hierbei sich ausscheidende Schwefelantimon wurde filtrirt, und getrocknet, darauf mit concentrirter Salzsäure behandelt, welche das Schwefelmetall unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auflöste, und einen Rückstand von Schwefel mit Schwefelmetall gemengt hinterliess. Die bis zur Trockne abgedampfte salzsaure Flüssigkeit gab, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, Antimonsäure, die bis zum Rothglühen erhitzt, und auf diese Weise in antimonichte Säure umgewandelt wurde. Aus der Menge dieser letzten Substanz wurde dann die des Antimons berechnet.

Das Schwefelblei, Schwefeleisen, Schwefelkupfer wurde mit Salzsäure behandelt, die sie in auflösliche Chlormetalle verwandelte. Diese Auflösung wurde bis zur Trockne abgedampft, und mit Alkohol versetzt, wodurch das unlösliche Chlorblei von den andern beiden Chlormetallen getrennt wurde. Die weingeistige Lösung dieser beiden letzteren wurde abgedampft, mit Wasser versetzt, und daraus das Eisen durch überschüssiges Ammoniak abgeschieden. Endlich wurde noch die alkalische Kupferauflösung zur Trockne abgedampft, wobei dieses letztere Metall als Oxyd zurückblieb.

Um den Schwefel zu bestimmen, wurde ein Theil der fein gepülverten Substanz mit 3 Theilen Salpeter und 4 Theilen kohlensaurem Kali geschmolzen (die Menge des angewandten kohlensauren Salzes ist ziemlich beträchtlich, aber sie war nöthig,

um alle Verbrennung zu verhindern). Die geschmolzene Masse wurde in Wasser eingeweicht und mit Salpetersäure übersättigt. Diese Säure brachte keinen Niederschlag von Antimonsäure hervor, und die Flüssigkeit enthielt demnach kein antimonsaures Kali. Zu dieser sauren Flüssigkeit wurde darauf Chlorbaryum gesetzt, und aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt der Schwefel bestimmt. Dieser Schwefel jedoch ist zugleich mit von der Gangart herrührend, aber da man die Menge des erstern aus der Analyse der Gangart kennt, so kann man davon den Schwefel der Verbindung abziehn. Die Flüssigkeit, von welcher der schwefelsaure Baryt abfiltrirt war, wurde nun mit kaustischem Ammoniak übersättigt, aber dabei kein Niederschlag erhalten; woraus man schliessen muss, dass das Mineral kein Arsenik enthält.

Die im Wasser unlösliche Substanz, welche hauptsächlich aus antimonsaurem Blei besteht, wurde mit concentrirter siedender Salzsäure behandelt, die sie vollkommen auflöste; darauf wurde sie, wie früher, mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak versetzt. Die Analysen gaben folgende Resultate:

Quarz	0,006		
Schwefelkies	0,056		
Antimon	0,232	braucht Schwefel	0,0868
Blei	0,490	0,0759	
Eisen	0,011	0,0065	0,0844
Kupfer	0,008	0,0020	
Schwefel	0,169		
	0,972		0,1712.

Berechnet man die Menge Schwefel, das nöthig ist, um die Metalle in Schwefelmetalle zu verwandeln, so findet man 0,171 anstatt 0,169, wie die Analyse sie giebt. Diese nahe Uebereinstimmung zeigt demnach, dass die Metalle als einfache Schwefelmetalle in der Verbindung enthalten sind, wie man es auch aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure vermuthen musste.

Betrachtet man andrerseits das Schwefeleisen und Schwefelkupfer als isomorph mit dem Schwefelblei, so sieht man, dass das Schwefelantimon ebensoviel Schwefel als die drei andern Schwefelmetalle enthält. Abstrahirt man von der Gangart, die kein wesentlicher Bestandtheil dieses Minerals ist, und stellt die Schwefelmetalle zusammen, so findet man die Verbindung folgendermaassen gebildet:

		Schwefel	
Schwefelantimon	0,350	0,0951	1
Schwefelblei	0,621	0,0832	
Schwefeleisen	0,019	0,0070	1
Schwefelkupfer	0,011	0,0022	
	1,001		

Diess giebt die Formel:

$$Sb\ S_3 + 3\ (Pb, Fe, Cu)\ S.$$

Oder noch besser, wenn man das Eisen und Kupfer unberücksichtigt lässt, so wird das in Rede stehende Schwefelmetall ein Doppelt-Schwefelmetall sein, dessen Formel $\dddot{S}b\ \dot{P}b_3$ ist. Dieses Mineral scheint demnach eine neue Species auszumachen, verschieden von den schon bekannten Schwefelsalzen, welche durch folgende Formeln repräsentirt werden:

$$\text{Zinkenit} = \dddot{S}b\ \dot{P}b$$
$$\text{Plagionit} = \dddot{S}b\ \dot{P}b_4$$
$$\text{Jamesonit} = \ddot{S}b\ \dot{P}b\tfrac{1}{2}$$
$$\text{Federerz} = \dddot{S}b\ \dot{P}b_2.$$

Von den erwähnten Schwefelsalzen ist es auch noch durch seine Dichtigkeit, die viel beträchtlicher ist, verschieden; denn sie beträgt 5,97, während die des Jamesonit nicht grösser als 5,58, und die des Zinkenit nur 5,31 ist.

Seiner Zusammensetzung nach würde dieses Mineral das dritte Glied der sehr einfachen Reihe der Verbindungen aus einem Atom Schwefelantimon mit 1, 2, und 3 Atomen Schwefelblei ausmachen, und diese Species ist um so bemerkenswerther, weil sie das einfachste Endglied der Reihe bildet, und die beiden Schwefelmetalle, welche sich darin befinden, die nämliche Menge Schwefel enthalten.

Das Mineral wurde ferner einigen Versuchen auf trocknem Wege unterworfen.

1) Es wurden 5 Grammen der Verbindung fein gepülvert mit 20 Grammen kohlensaurem Kali zusammengemengt, diese Masse in einen Tiegel gethan, und das Ganze wieder mit ein wenig kohlensaurem Kali bedeckt. Der Tiegel wurde nun bis zum Weissglühen erhitzt, und als die Masse gut geflossen war, wieder aus dem Feuer genommen. Man erhielt so einen metallischen König, der 2,69 wog. Dieses Metall lässt sich unter dem Hammer platt schlagen, bekommt aber bald Risse. Seine Textur ist etwas blättrig. Die dabei fallende Schlacke ist braun,

und mit warmem Wasser digerirt, löst sie sich darin grösstentheils auf, wobei ein schwarzer Rückstand bleibt, der mit Salzsäure behandelt sich als Schwefelblei und Schwefelantimon erwies. Was den im Wasser aufgelösten Theil betrifft, so wurde die Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt, wobei das aufgelöste Schwefelantimon ausgeschieden wurde; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, um eine kleine Spur von Kieselerde abzuscheiden, — und darauf wieder die Masse mit Wasser übergossen, und zu der sauer gemachten Flüssigkeit Chlorbaryum gesetzt. Der auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryt entspricht der ganzen Menge Schwefel, welche sich bei dem Versuche auf trockenem Wege oxydirt hatte. Diese Menge Schwefel beträgt, aus jenem schwefelsauren Salze berechnet, 0,27 Gr. Nun aber enthalten 5 Gr. des Minerals 1,00 Gr. Schwefel, daher hat sich also bei diesem Versuche etwas mehr, als ein Viertel des Schwefels in Säure verwandelt.

Erwägt man, dass beinahe die ganze Menge Antimon hierbei als Schwefelmetall zurückgeblieben ist, so muss man annehmen, dass der oxydirte Schwefel nur vom Schwefelblei herrührt; nun aber findet man, wenn die Menge Kali, welche sich reduciren musste, um den Schwefel in Schwefelsäure zu verwandeln, berechnet wird, dass das entstandene Kalium beinahe das Doppelte von dem beträgt, welches nöthig ist, um mit dem frei gebliebenen Schwefel Einfachschwefelkalium zu bilden. Daher ist man zu der Vermuthung berechtiget, dass sich während der Operation ein Theil des Schwefels auf Kosten des Sauerstoffs der Luft oxydirt habe.

Ein zweiter Versuch, auf die nämliche Weise angestellt, führte beinahe zu demselben Resultate, denn die Menge Schwefel, die sich dabei in Schwefelsäure verwandelt hatte, betrug 0,30 Grammen.

2) Es wurden 5 Gr. des fein gepülverten Minerals mit 20 Gr. schwarzem Fluss gemengt, und die Masse bis zur vollkommnen Schmelzung erhitzt, wobei man einen metallischen König erhielt, der etwas hämmerbar war, jedoch endlich unter dem Hammer zersprang. Dieser König hatte eine blättrige Textur, und wog 2,08 Grammen.

Die bei diesen zwei Versuchen erhaltenen Könige wurden jeder besonders, auf der Capelle abgetrieben, und dabei be-

deckten sich im Anfange der Operationen die Capellen mit braunen Schlacken, die von dem in den Königen enthaltenen Antimon herrührten. Jeder derselben gab ein Silberkorn von 0,001 Gr. Demnach enthält dieses Mineral 0,0002 Silber, — oder 2 Quentchen 40 $^{32}/_{100}$ Grän auf den Centner p. d. m.

3) 5 Grammen desselben Minerals wurden mit 1,70 Eisen gemengt, d. h. der Menge Eisen, die durchaus nöthig ist, um mit dem Schwefel Einfachschwefeleisen zu bilden; ausserdem wurde noch etwas schwarzer Fluss zugesetzt, um die Schlacke leichter schmelzbar zu machen. Das Ganze wurde nun bis zur vollständigen Schmelzung erhitzt; darauf der Tiegel zerbrochen, und der gebildete König mit einiger Schwierigkeit losgemacht; derselbe wog 3,20 Gr. Es enthalten nun aber 5 Gr. des Minerals 3,90 Gr. metallische Substanz, daher hatte bei diesem Versuche ein Verlust Statt gefunden, den man theilweise der Verflüchtigung zuschreiben muss. Aber es blieb auch ein wenig Antimon in dem Steine zurück, vielleicht in Folge des alkalischen Flusses. Wenn wie man angiebt, die Art des Vorkommens dieses Minerals von einiger Wichtigkeit ist, so könnte man es benutzen, um in den Künsten Anwendung findende Legirungen aus Blei und Antimon daraus zu machen.

Der angeführten Analyse nach, enthalten 100 Theile dieses Schwefelmetalls 49 Theile Blei und 23 Theile Antimon, und man würde diese Legierung durch Rösten des Schwefelmetalles im Reverberir-Ofen und Behandlung der Oxyde mit Kohle erhalten; oder noch besser würde man diesen Zweck erreichen, wenn man das Schwefelmetall sogleich mit der Menge Eisen behandelte, die nothwendig ist, um allen Schwefel in Schwefeleisen umzuwandeln, d. h. mit 36 bis 40 pro Cent Eisen. Man würde so ungefähr 70 pro Cent einer Legirung erhalten, die aus 69 Theilen Blei, und 31 Th. Antimon besteht. Diese beiden Metalle nun noch weiter zu trennen, würde nicht vortheilhaft sein, da das Antimon kaum eine andere Anwendung findet, als in Verbindung mit Blei. Aber wohl könnte man diese Legirung benutzen, um daraus die bei den Buchdruckern allgemein angewendete Legirung zu machen, welche aus 76 Theilen Blei und 24 Theilen Antimon besteht. Zu diesem Zwecke müsste man dann entweder eine gewisse Menge Antimon abscheiden, oder vielmehr Blei noch hinzusetzen.

Selbst direct könnte man diese Legirung hervorbringen, in dem Falle, wo in einem Lande sich ein bleihaltiges Mineral fände, indem man im Reverberirofen eine Mengung aus 100 Theilen Schwefelmetall und 25 Bleiglanz entweder röstete und reducirte, oder mit Eisen behandelte.

---

3) *Ueber die aria cattiva, mit Bezug auf einen Aufsatz, diesen Gegenstand betreffend, in No. 109 des Freimüthigen vom Jahre 1835,*

vom

Generallieutenant v. Minutoli.

In diesem Aufsatze, der die Bemerkungen eines wirklichen und keines Pseudoverstorbenen enthält, wird die schon so oft besprochene Frage: ob es in *Rom* eine aria cattiva, oder ungesunde Luft giebt oder nicht, wieder in Anregung gebracht.

Der verstorbene Verfasser sagt nämlich: „Wollte man die Stimmen, die einigermaassen gelten können, sammeln, so würde man finden, dass sich fast eben so viele für das *Nein* als für das *Ja* entscheiden. So viel ist gewiss, dass man sonst, vor 30 Jahren und darüber, hier in der Gegend, wo ich wohne (die er aber nicht näher bezeichnet), nichts von aria cattiva gewusst hat; so wie überhaupt erst zu Pius VI. Zeiten, das Gerede davon überhand genommen hat.“ Dann fährt er ferner fort: „Wäre sie durch die Localität schlechterdings begründet, so müsste es beständig aria cattiva hier gegeben haben. Aber diess ist nichts weniger als ausgemacht. Die meines Wissens einzige Stelle der alten Schriftsteller, die man hierüber anführt: Tacitus Hist. II. 93: „infamibus Vaticani loci magna pars (scil. militum Vitellii) tetendit,“ wird verschieden ausgelegt, da die Einen infamibus locis als ungesunden, die Andern, wahrscheinlich mit grösserem Recht, als verrufenen Ort erklären. Der Context spricht ganz für die letztere Meinung; denn Tacitus scheint einzig und allein die Krankheiten der Truppen des Vitellius, die sich, so zu sagen, auf ihre eigne Hand in Zelten auf und um den Vatican gelagert hatten, ihren Ausschweifungen und dem häufigen Baden in der nahen Tiber zuzuschreiben, wel-

ches besonders die Gallier und Deutschen, die den grössten Theil dieser Truppen ausmachten, hinraffte. Auf jeden Fall ist jetzt der Vatican nicht als ungesund berüchtigt. Wollte man etwa die neuere Erscheinung der aria cattiva dadurch erklären, dass die im alten Rom bewohnten Gegenden unbewohnt, die unbewohnten hingegen bewohnt geworden, weil man behauptet, dass da, wo viele Menschen wohnen, sich diese aria cattiva nicht zeigt, so würde man damit nicht durchkommen, denn wenn diess auf das jetzt verrufene, in Garten verwandelte Palatium passte, so passt es doch wieder nicht auf die Gegenden der Porta dell Popolo und der piazza Barberini, die gerade hier ungesund gelten und doch gewiss jetzt mehr bewohnt sind, als früher im alten Rom. So trifft man hier überall auf Zweifel und Ungewissheit. Ich führte schon an, dass meine Gegend, sonst weit weniger bewohnt, für gesund gehalten wurde, und jetzt, da sie viel bewohnter ist, soll doch die aria cattiva daselbst herrschen."

Was jene Stelle des Tacitus anbetrifft, die der Verstorbene zum Erweis oder zur Widerlegung der aria cattiva zur Zeit des Kaiserreichs anführt, so ist sie allerdings nicht schlagend genug, um uns davon zu überzeugen; allein andere Zeugnisse der Alten bezeugen es dennoch zur Genüge, dass die Campagna di Roma nur durch die grossen Anlagen ihrer Bebauer grösstentheils gesunder geworden ist; denn ungesunde Stellen gab es wohl zu allen Zeiten. So führt z. B. Columella den Ausspruch des grossen M. Atilius Regulus an, welcher rieth, man solle nie auf einem ungesunden Acker, wenn er auch noch so fruchtbar sei, sich anbauen; und der ältere Cato räth ebenfalls darauf zu sehen, dass man, bevor es geschehe, die stehenden Gewässer vom Acker vertreiben müsse. Mehrere alte Schriftsteller rathen die grösste Vorsicht bei der Wahl einer Baustelle zu einem Landhause an, und Columella spricht sich unter andern gegen den Anbau eines solchen, auf den obersten Höhen eines Berges oder Hügels, eben so sehr aus, als in den Tiefen, weil man dort dem Winde und der Sonne zu sehr ausgesetzt sei; daher scheint ihm eine zwar erhöhte, aber am Abhange geschützte Anlage, die zweckmässigste zu sein.

Dass übrigens einzelne Stellen und selbst ganze Länderstriche, die früher durch grosse Cultur gesund waren, durch Verödung ungesund geworden sind, geht bereits aus den Berichten des Plinius hervor, nach welchen z. B. die *pontinische Ebene*, die in ihrem blühenden Zustande allein 33 Städte zählte und nach Livius Mittheilung Roms Kornkammer war, durch Eroberung in der Hälfte des vierten Jahrhunderts, dermaassen verödete und in Verwilderung versank, dass späterhin, nach Niebuhrs Aeusserung, selbst Roms Grösse, sie aus solcher nicht zu reissen vermochte. Dass es also bereits in den ältesten Zeiten einzelne Orte und selbst ganze Landstriche gegeben hat, die bald mehr, bald weniger durch die Aushauchung schädlicher Miasmen der Gesundheit nachtheilig waren, haben wir so eben ersehen, dass aber seitdem und selbst noch täglich einzelne Stellen, ganze Stadttheile und Landesabschnitte, die früher wegen ihrer ungesunden Luft verrufen waren, durch Cultur und zweckmässige Vorkehrungen gesunder geworden sind und noch werden können, während andere wiederum, die früher für gesund gehalten wurden, sich verschlechtert haben und noch verschlimmern, lehrt uns noch täglich die Erfahrung. Hier findet also nach den jedesmaligen obwaltenden Umständen eine vortheilhafte oder nachtheilige Wechselwirkung Statt, die dem aufmerksamen Beobachter, der längere Zeit und zwar in verschiedenen Jahreszeiten, Rom und dessen Umgebungen bewohnte, nicht entgehen konnte.

Diess zu bethätigen sei es mir vergönnt, hier einige aus eigener Erfahrnng geschöpfte Beispiele anzuführen, aus welchen zur Genüge hervorgehen wird, dass die so verrufene aria cattiva in so manchen Theilen des Weichbildes von Rom und dessen Umgebung wirklich vorhanden ist, durch Anbau und anderweitige Cultur auf manchen Puncten zwar mehr oder weniger beseitigt ward, im Allgemeinen aber wie ein bösartiger Krebs immer mehr und mehr um sich greift und mit der Zeit, falls man nicht kräftiger einschreitet, die ganze Stadt inficiren wird.

Der Verstorbene sagt unter anderm in seinem Aufsatze: „Auf jeden Fall ist jetzt der *Vatican* nicht als ungesund berüchtigt.“ Worauf ich erwidern muss, dass dieser Stadttheil schon seit geraumer Zeit während der heissen Jahreszeit für

ungesund gehalten ward, weswegen auch der Papst beim Eintritt derselben ihn zu verlassen und seinen Palast auf dem Quirinal, der eine gesunde Lage hat, zu beziehen pflegt. Ein anderer Umstand, den der Verstorbene nicht berücksichtigt zu haben scheint, ist der, dass, seitdem ein Thor, welches in der Region des Vaticans liegt, geschlossen worden, die Umgegend desselben so ungesund geworden ist, dass sich deren Bewohner beim Eintritt der heissen Jahreszeit mehr innerhalb der Stadt, und zwar in solche Reviere zurückziehen müssen, wo eine gesundere Luft herrscht. Den Grund zu dieser Verschlimmerung der Luft in jener Umgegend des verschlossenen Thores, glaubt man in dem Umstande suchen zu müssen, dass nunmehr dieselbe wegen Mangel an der sonst so heilsamen Bewegung, vermittelst des Fahrens, Reitens und Gehens, nun träger geworden ist, und folglich nachtheilig auf das animalische Leben einwirkt. Hiernach lässt es sich begreifen, warum besonders stark bewohnte und viel besuchte Stadttheile von der so verrufenen aria cattiva weniger, als andere minder belebte Theile heimgesucht werden. Daher wird der Ghetto, oder das sogenannte Judenviertel, welches ungemein stark bevölkert ist, die Umgegend der Fontana Trevi und derjenige Abschnitt des *Corso*, welcher in der Nähe der Kirche von St. *Carlo* liegt, aus dem Grunde für besonders gesund gehalten, weil diese Stadttheile nicht allein sehr bewohnt sind, sondern weil auch ein grosser Verkehr in solchen herrscht. Dagegen wird der Platz *del Popolo*, der *spanische* Platz, der Platz *Barbarini*, die Strasse *Babuina*, die *via Sistina* und noch viele andere Theile der Stadt für ungesund gehalten, weil sie während der heissen Jahreszeit nur wenig bewohnt sind und nur wenig Verkehr daselbst herrscht. Ob nun die auf einem Flecke zusammengedrängte Menschenmenge, mittelbar oder unmittelbar, d. h. durch Vermehrung der Feuerheerde, der hieraus erwachsenden grössern Beweglichkeit der Luft, und vielleicht selbst durch anderweitige uns bis jetzt unbekannt gebliebene Assimilationsprocesse die Atmosphäre zu verbessern im Stande sind? Diese Frage wage ich nicht zu lösen, obgleich ich nicht abgeneigt bin zu glauben, dass da, wo so viele Menschen auf einer Stelle gedrängt zusammenwohnen, der Boden auch trockner gelegt und reinlicher gehalten werden muss, als da, wo

Menschenhände fehlen, um dieses letztere zu bewirken, weswegen man auch häufig in andern Stadttheilen angehäufte Unreinlichkeiten, und übelriechende stehende Gewässer antrifft. Jedenfalls ist die Wechselwirkung des Thier- und Pflanzenreichs und ihrer Substanzen zu einander oft sonderbar.

Wenn nun jenes Grundsatzes eingedenk, dass da, wo viel Menschen wohnen, sich die aria cattiva nicht zeigt, der Verstorbene der Meinung ist, dass er wenigstens auf die beiden Plätze del Popolo und Barberini, die gerade für ungesund gelten, und gegenwärtig doch mehr, als zur Zeit des alten Roms bewohnt wären, keine Anwendung finde; so muss ich ihn abermals widerlegen; denn wäre er mit den Anlagen dieser alten Weltstadt, in so fern uns schriftliche Ueberlieferungen und die noch vorhandenen Ueberreste ihrer Denkmale mit solchen vertraut machen, besser bekannt geworden, so würde er sich gewiss überzeugt haben, dass gerade jene Regionen durch die herrlichsten Anlagen verschönert waren, und mehr bewohnt als gegenwärtig sein mussten. Seitdem man nun angefangen hat, jene beiden Plätze, besonders den ersteren mehr auszubauen, so ist derselbe auch gesunder geworden, ungeachtet noch vieles geschehen muss, bevor er den Ruf einer ganz gesunden Gegend erhält, der ihm aber unter den gegenwärtigen Umständen wohl schwerlich zusteht, weil die unmittelbar ausserhalb des Thores gelegene Villa Borghese ihre verrufene Luft immer mehr und mehr verbreitet, die nahe vorbeifliessende Tiber einen nachtheiligen Einfluss äussert, und die Lehne des *Pincio*, der an solchen erbauten Häuserreihe ebenfalls dadurch Schaden bringt, dass sie die Feuchtigkeit in solchen befördert und den so nöthigen Luftzug verhindert. Jene Villa spricht um so mehr für die immer grössere Verbreitung der aria cattiva, als ihr erster Erbauer solche gewiss nicht in einer verrufenen Gegend angelegt, und so reich ausgestattet haben würde, um solche nunmehr unbewohnt zu lassen. Was übrigens den obenerwähnten *Pincio* anbetrifft, so darf ich es nicht unbemerkt lassen, dass alle an Hügel- oder Berglehnen erbaute Häuser minder gesund sind, als solche, die unmittelbar auf der Höhe selbst angelegt sind; besonders gilt diess von solchen Häusern, deren Wände und Gemächer theilweise von der Bergwand überragt werden, oder mit solcher in unmittelbarer Berührung ste-

hen, wie diess unter andern der Fall mit der einen Seite der via Sistina und selbst der schönen Villa medicis, deren unteres Geschoss an der Bergwand angelehnt ist, deren Häuser in Verruf stehen, weil ihre Bewohner während der heissen Jahreszeit meistentheils mit Fiebern befallen werden, während die Bewohner der gerade über liegenden Häuserreihe hiervon befreit bleiben. Dieser Umstand lässt sich aber auch dadurch erklären, dass jene an eine Bergwand gelehnten Häuser sammt ihren Gemächern, gemeiniglich feucht, kalt und auch dem so wohlthätigen Luftzug nicht hinreichend ausgesetzt sind. Tritt nun der aus der heissen Atmosphäre heimkehrende Bewohner derselben in seine Wohnung, dann wird er gleichsam von einem Fieberschauer ergriffen, der dann nicht selten zur Krankheit selbst sich entwickelt, weswegen es der Römer auch so viel als möglich vermeidet, sich einem ähnlichen schnellen Temperaturwechsel auszusetzen. Aus diesem Grunde sind auch in Rom alle der Sonne zugewandte Häuser gesunder und mehr gesucht, als diejenigen, die unmittelbar auf der Schattenseite liegen.

Dass übrigens die *Vignen* von St. Giovanni, die bei der Porta Latina, Porta Portese, St. Sebastiano, St. Paulo und der Val dell' Inferno, hinterhalb St. *Peter*, wegen ihrer bösen Luft verrufen sind, darf nicht befremden, indem deren Umgegend mit trübfliessenden und selbst stehenden Gewässern angefüllt, und folglich feucht sind, dagegen erfährt man mit Befremden, dass die so reizende Villa Mils, die auf den Kaiserpalästen erbaut ist, und durch ihren jetzigen Besitzer sammt ihren Gärten so vortrefflich unterhalten wird, dennoch beim Eintritt der heissen Jahreszeit von ihrem Eigenthümer, wegen der alsdann dort herrschenden bösen Luft, verlassen werden muss; und es lässt sich dennoch kaum denken, dass die Kaiser eine ungesunde Stelle zur Anlage ihrer Paläste erwählt haben sollten; während wiederum die Villa Mathei, die ebenfalls hoch liegt, aber von allen Seiten einen freien Horizont hat, für sehr gesund gehalten wird. Bei jener möchten freilich einige, diese Villa überragende Trümmerreste, die den Luftzug hindern und auch Schatten verbreiten, die malaria befördern. Nun fragt sichs aber: Welches sind die Ursachen, die diesen ungesunden Zustand der Luft bewirken? Allein gerade die Beantwortung dieser Frage ist es, welche den Beobachter bisher in Verlegen-

heit setzte, denn die Ursachen sind so zahlreich und in ihren Wirkungen so verschieden, dass es schwer, ja beinahe unmöglich fällt, sie alle näher zu bezeichnen. Eine der allgemeinst anerkannten, und wohl am energischsten wirkenden, die sich unter denselben Umständen stets zu entwickeln pflegt und ihren schädlichen Einfluss äussert, ist jedoch die, wo abgestorbene organische Substanzen, der Wechselwirkung von Wärme und Kälte, folglich einer faulenden Gährung ausgesetzt sind. Sie findet sich in allen warmen und morastigen Ländern, und äussert besonders da auf eine schreckliche Weise ihre Wirkung, wo Süsswasser und Seewasser sich mit einander vermengen, nämlich an der Mündung grosser Flüsse, oder auch am Strande von Meerbusen, welche viele Ströme aufnehmen, und zeigt sich dann besonders nach der Regenzeit, wenn der Boden anfängt auszutrocknen, und das Wasser, nach Ferguson sich im Boden verdickt; desgleichen wenn nach grossen Ueberschwemmungen bedeutende Hitze eintritt, am allerverderblichsten. So erzeugte sich zum Beispiel im Jahre 1826 in den deutschen Küstenländern, nach einer ähnlichen Ueberschwemmung ein verheerendes Fieber, und so erlitt unter andern die englische Armee auf der *Insel Walchern*, und in den darauf folgenden portugiesischen und spanischen Kriegen, in der dürren Gegend von Alentejo und Estremadura, besonders in der Nähe der Flussufer, viel durch die bösartigen Fieber, die sich dort entwickelten; und das sumpfige *Barbados* erzeugt dann stets bösartige Fieber, wenn es jährlich statt 9 Monate nur 8 regnet. Die Wärme scheint einen bedeutenden Einfluss auf die Entwickelung dieses zerstörenden Principes auszuüben; aber die Wärme allein kann nicht die Ursache seiner Entstehung sein; denn durch metereologische Beobachtungen hat man gefunden, dass gewisse Orte, wo die Barometer-, Thermometer- und Hygrometer-Veränderungen sich gleich bleiben, dennoch, in Bezug auf den gesunden Zustand der Luft, bedeutende Abweichungen sich zeigen. Dell'Armi nimmt als Mitteltemperatur jener verderblichen Zusammenwirkung von Hitze und Feuchtigkeit, 10 Grad R. an; dagegen zeigt sich das gelbe Fieber in Veracrux, nach Humboldt's Angabe, wenn die Mitteltemperatur zwischen 14 und 15 Grad R. beträgt. Es ist diesem zu Folge also hinreichend, dass ein Landstrich wäh-

rend eines Theils des Jahres überschwemmt wird, um das ungesunde Princip zu entwickeln, unter welchen Umständen alsdann eine geringe Höhenverschiedenheit zuweilen hinreicht, den Aufenthaltsort vor den Einwirkungen desselben, der alsdann gemeiniglich in der Niederung wüthet, zu bewahren.

Nach dem Engländer Made sollen diesem Grundsatze zu Folge nur diejenigen in Alexandrien in Aegypten vom Fieber befallen werden, die im untersten Stock der dortigen Häuser wohnen, und er setzt den Ursprung der malaria und selbst der Pest, in die Verwesung animalischer Substanzen.

Aus allen diesen Ursachen ergiebt sich, dass die aria cattiva meistens durch Miasmen erzeugt wurde, die sich aus der Zersetzung animalischer und vegetabilischer Substanzen entwickeln, und der Atmosphäre alsdann beigemischt, bis auf einen gewissen Höhengrad, ungesund machen. Desgleichen mögen geologische Bedingungen zahlreiche Quellen zur Bildung von der Gesundheit nachtheiligen Gasarten abgeben, und würde man vielleicht bei genauen Untersuchungen in gewissen Erdreichen, die sich zwischen dem Uebergangsgebirge und der jüngeren tertiären Ablagerung befinden, oder ihren Ursprung einem vulcanischen Einflusse verdanken, ähnliche dahin wirkende Stoffe antreffen. So entwickelen z. B. der Boden in der Nähe der canadischen Seen in Nordamerika, mehrere Abschnitte des Festlandes Italiens und der Insel Sicilien, so wie mehrere Theile von Asien, als z. B. die Gegend von *Baku*, *) von *Atech-gah* **) und die Halbinsel *Abschron* am kaspischen Meere, wo es Schlammvulcane und anhaltend brennende Feuer giebt und sich noch Abkömmlinge der alten *Guebern* oder Feueranbeter befinden, und die Umgegend der chinesischen Städte *Kia-ting-fu* und von *Khioung-theor*, in deren Umkreis von

*) Siehe Lenz's Description des Pseudovolcans, ou volkans bourbeux de Bakou, in den Denkwürdigkeiten der Petersburger Akademie der Wissenschaften.

**) Nach einem Berichte aus der Tifliser Zeitung, soll diese Gegend im Jahre 1830 von der Cholera befreit gewesen sein, während sie in der ganzen Umgebung wüthete. Herr Lenz glaubt, dass die Wirkung der hier stets brennenden Feuer, welche die Luft in starke Bewegung setzt, hieran Schuld sei; denn da, wo die Ausdünstungen nicht brennen, entwickeln sie Kohlenwasserstoffgas.

etwa 50 Quadratmeilen sich mehr als zehntausend salzige Brunnen befinden sollen, eine grosse Menge von schädlichem Kohlenwasserstoffgas; und nach Pallas ist die Atmosphäre in einigen Theilen Sibiriens dermaassen mit Kochsalz geschwängert, dass der Thau, der auf die Kleider fällt, solche ganz salzig macht. Nun steht es nicht zu leugnen, dass der meist uncultivirte Boden der Umgegend Roms noch obenein an manchen Stellen mit Schwefel, Vitriol, Arsenik und andern Stoffen geschwängert ist, die bald offen zu Tage liegen, oder durch Verdampfungsprocesse ihre der Gesundheit so nachtheiligen Dünste aushauchen. Erwägt man nun, dass nach Thénard und Dupuytren $^1/_{2000}$ von Schwefelhydrogen in der atmosphärischen Luft verbreitet, hinreicht, um einen Hund zu tödten, so darf es nicht befremden, wenn ähnliche Stoffe in solcher verbreitet, dem Menschen sehr lästig fallen müssen.

Rechnet man nun hinzu, dass die meisten Cloaken, oder zahlreichen unterirdischen Kanäle, welche die Unreinlichkeiten in die Cloaca maxima, und durch diese in die Tiber ableiteten, anfänglich durch stark durchströmende Gewässer gesäubert wurden, gegenwärtig, ungeachet Leo XII. einige derselben reinigen liess, dennoch meistentheils verstopft sind; ferner dass die *Tiber*, welche ehedem durch die zweckmässigen Vorkehrungen des Tarquinius Priscus, des Trajan's und Aurelian's, in ihren Ufern eingeschränkt worden war, gegenwärtig sehr versandet und voller Unreinlichkeit ist, folglich oft aus ihren Ufern tritt und grosse Ueberschwemmungen veranlasst, welche die ganze Gegend durch die hierauf erfolgende Verdampfung mit ungesunden Miasmen anfüllt und die bereits vorhandenen stehenden Gewässer und Sümpfe vermehrt; so darf man sich nicht mehr wundern, wenn alle diese Ursachen einen nachtheiligen Einfluss auf die Gesundheit ausüben.

Hierzu kommt noch der Mangel an Bäumen, die an manchen Orten zur Reinigung der Luft so heilsam sind; ich sage an manchen Orten, weil solche an andern vielleicht durch Hemmung derselben, und durch die gänzliche Absorbirung der Sonnenstrahlen, wohl eben so nachtheilig als dort heilsam wirken dürften. Daher mag es auch kommen, dass einige Menschen mit Blumen bepflanzte Gegenden bald für gesund, bald für ungesund halten, indem sie die jedesmalige Localität, wo

sie gepflanzt sind nicht immer von diesem Gesichtspuncte aus beurtheilen. Dass deren Anpflanzungen nicht unbedingt nachtheilig einwirken mussten, dafür scheint wohl der Umstand zu bürgen, dass eine Menge von Tempeln, Palästen und Landhäusern in die Umgsgend des alten Roms, von Haynen und andern Anpflanzungen umgeben waren, und dass nach *Horaz* *) und *Tibull* **) selbst die Häuser in der Stadt mit Bäumen umpflanzt wurden. In wie fern eine auch hier Statt gefundene Veränderung der klimatischen Verhältnisse ***), einen nachtheiligen Einfluss auf den Gesundheitszustand Roms und dessen Umgegend bewirkt haben dürfte, lasse ich dahin gestellt sein, indem wir in der tellurischen Physik noch sehr zurück sind und man daher, aus Mangel an Erfahrung, leicht von Postulaten ausgehen dürfte, die uns nur irre führen würden.

Nach alle dem hier Aufgestellten geht es aber, dünkt mich, sattsam hervor, dass es nicht mehr befremden darf, wenn unter so bewandten Umständen die Umgegend von Rom, die Gegend von *Viterbo*, die pontinischen Sümpfe, noch andere Theile des Latiums, die Campagna di Roma, wenigstens im Umkreise von 20 italienischen oder 4 deutschen Meilen, so wie auch ein grosser Theil des Weichbildes dieser Metropole, von der aria cattiva, oder der bösen Luft heimgesucht werden; indem noch andere Gegenden, ja selbst unseres eigenen Vaterlandes unter ähnlichen Bedingungen, ähnliche Erscheinungen hervorbringen müssen.

*) Ep. I. 10. 22.

**) III. 3. 15.

***) Aus dem *Horaz* und dem *Juvenal* scheint es nämlich hervorzugehen, als wären damals die Winter kälter als gegenwärtig, die Strassen nicht selten mit Schnee und Eis und die Tiber zuweilen zugefroren gewesen, *Livius* erzählt unter andern, dass die Kälte im Jahre 406 so gross gewesen sei, dass die auf dem Albaner Gebirge gelagerten Gallier sich genöthigt gesehen hätten, ein milderes Klima aufzusuchen und sich am Meeresstrande zu lagern. Es spricht ebenfalls von dem harten Winter während der Belagerung *Vejis*, während welcher die Schifffarth auf der Tiber durch Eis und Schnee unterbrochen worden war, und als kurz darauf eine bedeutende Hitze eintrat, entwickelte sich eine so grosse Seuche, dass man sich genöthigt sah, das sybillinische Orakel zu berathen und eine Ceremonie, die man Lectisternium nannte, zur Beruhigung der Götter inzuführen.

Dieselben Ursachen veranlassen in *Bugia* bei Algier die hartnäckigsten Sumpffieber; denn ungeachtet, dass dieser Ort auf einem Halbkreise von Bergen nahe an der See liegt und eine grosse offene Ebene beherrscht, so entwickeln doch die in das Meer sich ergiessenden Bergströme, Pfützen und stehenden Gewässer, Miasmen, die wiederum heftige intermittirende Fieber erzeugen, an welchen die französischen hier stationirten Truppen meistens erliegen. Aehnliche Erscheinungen bewirken die Reisfelder, die Flachs- und Hanfrösten und einzelne morastige Stellen, wie zum Beispiel die Umgegenden der Festung *Mantua* und selbst unseres Städtchens *Spandau*, die wegen ihrer ungesunden Luft im Verruf stehen; besonders soll bei diediesem letztern Ort, der sogenannte *Gewehrplan*, wegen seines sumpfigen Grundes, intermittirende Fieber erzeugen.

In ähnlichen sumpfigen Gegenden pflegen sich besonders kurz vor oder nach Sonnenuntergang, die schädlichen Dünste in Nebelgestalt bis zu einer gewissen Höhe zu erheben, und alles, was sich innerhalb ihres Bereiches befindet, zu durchdringen nnd auf eine unangenehme Weise zu ergreifen. Unter so bewandten Umständen mag alsdann ein gesteigerter Grad von Hitze, die Intensität dieser schädlichen Miasmen verdoppeln und ihre schädliche Wirkung daher sich ungemein vermehren. Ich möchte diess aus dem Umstand folgern, dass ich während meines Aufenthalts im Charlottenburger Schloss im Jahre 1811 täglich Abends kurz vor und nach Untergang der Sonne, ähnliche Dünste sich bei *Spandau* entwickeln und bis zu einer gewissen Höhe steigen sah, worauf sie sich wie ein geschlossener Phalanx schnell bis nach dem Charlottenburger Garten verbreiteten und diesen selbst theilweise durchdrangen. Es erkrankten auch in diesem Jahre besonders viele Menschen in der Umgegend, und unter den Bewohnern des Charlottenburger Schlosses, mich mit inbegriffen, 33 Personen an heftig intermittirenden Fiebern, die von den sonderbarsten Symptomen begleitet waren. Aehnliche Erscheinungen gewahrte ich bei meinen häufigen Ausflüchten in Italien und besonders in der Umgegend Roms und der pontinischen Sümpfe.

Aus diesen Thatsachen geht demnächst zur Genüge hervor, dass ebenfalls andere Länder als Italien nnd selbst unsere vaterländischen Gegenden, ihre malaria oder böse Luft haben, und ich behaupte selbst, dass unsere Residenz und ihre nächsten

Umgebungen nicht ganz davon befreit sind; obgleich der Ausbau des sonst morastigen Werders, auf welchen gegenwärtig der neue Packhof steht, und des ganzen neuen Stadttheils der Friedrich-Wilhelmstadt, und die Trockenlegung eines Theiles vom Thiergarten, durch die sogenannten neuen Anlagen, jene sämmtliche Terrainabschnitte gesunder gemacht haben; und es noch zu erwarten steht, dass durch zweckmässige Vorkehrungen andere Theile und Umgegenden Berlins gesunder gemacht werden möchten. Das folglich die Trockenlegung sumpfiger Stellen, die Eindämmung leicht überfliessender Gewässer, die zweckmässige Lichtung zu stark bewachsener Gegenden, die zweckmässige Anlage von Bäumen und Gärten, und überhaupt der fleissige Anbau des Bodens die Luft ungemein verbessern können, lehrt uns täglich die Erfahrung; so wie bereits in Rom der Ausbau eines Theiles des Platzes dell Popolo und das Pflastern der Strasse, die von dem quattre Fontane nach der Kirche von Maria majore und dem Lateran führt, bereits die Luft in jenen Gegenden ungemein verbesserten. Diese theilweisen Verbesserungen sind aber, leider, nicht hinreichend die aria cattiva zu verscheuchen; vielmehr wird diese, in so fern man die Campagna di Roma nicht zweckmässiger anbaut *), den

*) Eine Masse kleiner Eigenthümer, wie es Pius VI. weise Verordnungen bezweckten, würde diesem Uebel wohl meistenstheils abhelfen, statt dass gegenwärtig der agro romano 108,317 Rubby (zu fast 7 Magdeburger Morgen ein jeder gerechnet) enthält, die das Eigenthum von nur 215 Besitzern ist, die wiederum ihre Güter an reiche Kornhändler, sogenannte mercanti di campagna verpachten, welche solche nur schlecht anbauen. Zu Zeiten des Romulus erhielt jeder Bürger nur zwei Morgen Landes, nach der Vertreibung der Könige aber 7, welches lange Zeit die bestimmte Portion blieb, und Curius Dentatus, Fabricius, Regulus u. s. w. besassen nicht mehr; Cincinnatus aber, nach Columella, besass gar nur vier Morgen. Derjenige, welcher seinen Antheil nicht gehörig anbaute und folglich vernachlässigte, war der Strafe der Censoren unterworfen. Als aber die Reichthümer der Römer und ihre Ländereien sich vermehrten, so überliessen sie einen Theil ihres Grundbesitzes andern Bürgern, die ihnen dafür gewisse Abgaben entrichten mussten. Die Römer nahmen die vornehmste Jahreszeit zum Säen wohl in Acht, die Brachstellen wurden insgemein im Frühjahr und im Herbst gepflügt, trockenes oder fruchtbares Land im Winter, nasses und festes vornämlich im Sommer. Ungeachtet die Felder unter so bewandten Umständen nur das zehnte Korn brachten, so gab es doch Ueberfluss

fliessenden sich im Boden verlierenden Gewässern, nicht einen freien Abfluss verschafft, die vorhandenen Sümpfe durch Abzugscanäle trocken legt, das Flussbette der *Tiber* vertieft und reinigt, und das Innere der Stadt, so wie ihre nächsten Umgebungen von ihren Unreinlichkeiten, die hier unter dem Namen von imundazaio aufgehäuft werden, befreit, immer mehr um sich greifen und zuletzt die ganze Stadt zur Einöde machen. Darf man unter so bewandten Umständen das Vorhandensein der aria cattiva und ihre nachtheiligen Wirkungen in *Rom* und dessen Umgebungen nicht ganz ableugnen, so ist es dennoch gewiss, dass die Sache auch mitunter übertrieben wird, und dass man die sogenannten Febre di stagione, die Erscheinung von bösartigen Fiebern, die sich meistens in der heissen Jahreszeit zu zeigen pflegen, oft mit der aria cattiva in gleiche Kategorie zu setzen pflegt; während jene Krankheit, wie bei uns, meistens von unterdrückter Transpiration herrührt. Einer ähnlichen Einwirkung ist man aber in *Rom* und dessen Umgegend, so wie in allen warmen Ländern, um so mehr ausgesetzt, als gemeiniglich diejenigen Theile dieser Stadt, die von der Sonne unmittelbar beschienen werden, als zum Beispiel die freien Plätze, brennend heiss sind, während die engen und eben deswegen in Schatten liegenden Strassen, meistens feucht und kalt bleiben, so dass man beim schnellen Eintreten von einem solchen Platz ein eine ähnliche Strasse, oder selbst in ein beschattetes Haus, gleichsam von einem Fieberschauer ergriffen wird. Nächstdem ist nicht zu leugnen, dass kurz nach dem Untergange der Sonne die Temperatur sich plötzlich um 6 bis 7 Grad Réaumur verringert, späterhin aber wiederum steigt, so dass alsdann der Unterschied der Temperatur von der am Tage, das Brennen der Sonne abgerechnet, nicht sehr verschieden ist. Man darf sich diesem schädlichen Temperaturwechsel auch nicht ohne die grösste Vorsicht aussetzen; auch vermeidet diess der Römer so viel als möglich, und trägt dann zu Zeiten einen Mantel, wenn wir ihn unfehlbar ablegen würden. Die Erfahrung lehrt hier auch, dass die Mitglieder der geistlichen Brü-

an Getreide; als aber später das Land Eigenthum nur Weniger geworden war, die es nun grösstentheils von Sklaven anbauen liessen, da ward auch Italien, in Ansehung des nöthigen Getreides, von andern Provinzen abhängig.

derschaften, welche meistens in Tuch gekleidet sind, so wie die Landleute und besonders die Schäfer des Sabiner und Albaner Gebirges, die meistens in Fellen gekleidet gehen, den bösen Fiebern weniger erliegen, als die andern leicht gekleideten Land- und Stadtbewohner.

Dass die intermittirenden Fieber aber bereits im höchsten Alterthume aus ähnlichen Gründen endemisch waren, geht unter andern aus den Ueberbleibseln eines Tempels della Febre hervor. Wie empfindlich der schnelle Wechsel der Temperatur allen Reisenden in heissen Weltgegenden fällt, werden alle diejenigen am besten zu würdigen wissen, die besonders die heissen Himmelsstriche Afrikas besuchten, oder mit den Ergebnissen ihrer Reisen vertraut sind; denn hier ist es nichts Seltenes, das Thermometer kurz nach Sonnenuntergang 10 bis 14 Grad fallen, und des Morgens, einige Zeit nach dem Aufgange derselben, jenen Wärmegrad wieder einnehmen zu sehen; welcher schnelle Wechsel die Organe ungemein afficirt, und falls man sich nicht gut bedeckt, leicht Fieber, Ruhr und Ophthalmie herbeizuführen pflegt. Daher thut man wohl, sich durch warme und zwar wollene Bekleidung vor schneller Erkältung zu bewahren, und sich wo möglich nach Landessitte zu schützen. Eine ähnliche Unterlassungsünde, oder auch Mangel an Erfahrungen kostete daher mehreren meiner Herrn Reisegefährten das Leben. Dass aber auch unsere klimatischen Verhältnisse ähnliche Vorsicht erheischen, lehrt uns täglich die Erfahrung, indem nicht selten eine kalte, feuchte Biwachtnacht hinreichend ist, die Lazarethe mit fieber- und ruhrkranken Soldaten anzufüllen, und selbst Erblindungen bewirken.

Jedenfalls dürfte es sehr belehrend sein, wenn die Chemiker die Zusammensetzung der Atmosphäre ähnlicher verrufenen Localitäten genau untersuchen, und die gesammelten Ergebnisse ihrer Untersuchungen bekannt machen wollten. Aehnliche Versuche sind aber aus dem Grunde sehr schwierig, weil das zerstörende Princip der atmosphärischen Luft gemeiniglich in so geringer Quantität beigemischt ist, dass es durch keine eudiometrischen Werkzeuge ausgemittelt werden kann; und dennoch ist es so mächtig, dass es rings um uns herum Verheerungen anrichtet und uns von seinem Vorhandensein die schlagendsten Beweise giebt.

Moscati, ein italienischer Gelehrter, hegte zuert die Idee, das in der Atmosphäre aufgelöste Wasser zu condensiren und darin das ungesunde Princip aufzusuchen. Er stellte seine Versuche über den Reisfeldern von Toscana an. Er hing nämlich in einiger Entfernung vom Boden einige mit Eis angefüllte Glasphiolen und sammelte das Wasser, welches sich auf ihrer Oberfläche abgesetzt hatte, auf. Dieses Wasser war zuerst ganz klar, bildete aber bald kleine Flocken, welche den animalischen Substanzen analoge Eigenschaften zeigten. Endlich fing diese Flüssigkeit nach Verlauf von einigen Tagen an zu faulen.

Rigaud de Lisle stellte im Jahre 1812 ähnliche Versuche in den Morästen von Languedoc an, und erhielt dieselben Resultate; denn das aufgesammelte Wasser fing ebenfalls an in Fäulniss überzugehen, und setzte Flocken von einer stickstoffhaltigen organischen Substanz ab. Ferner gab es mit einer Silbersolution einen Niederschlag, welcher schnell sich purpurroth färbte.

Im Jahre 1819 bemerkte Boussingault, dass Schwefelsäure, welche er in die Nähe von einer Lache gebracht hatte, in welcher man Hanf zu rösten pflegte, schnell geschwärzt ward, während solche, von diesem Orte entfernt, diess nur langsam that. Im Jahre 1829 stellte er in der Gegend von Karthago in Amerika einige Versuche an, um die Natur der in der dortigen ungesunden Atmosphäre enthaltenen Miasmen wo möglich zu ermitteln. Er stellte zu diesem Behuf kurz nach Sonnenuntergang zwei Uhrgläser auf einen mitten in einer morastigen Wiese aufgestellten Tisch. Das kalte Glas ward bald mit einem starken Thau bedeckt, während ein solches erwärmtes denselben durchaus nicht zu verdichten vermochte. Er setzte hierauf einem jeden Glase einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und dampfte nun die Flüssigkeit über einer Spirituslampe ab, woraus sich dann ergab, dass auf dem Glase, auf welchem der Thau sich abgesetzt hatte, stets eine Spur von kohlensaurer Substanz, welche an das Glas adhärirte, wahrzunehmen war; während das andere, von Thau frei gebliebene Glas, nach der Verflüchtigung der Säure, vollkommen rein blieb.

Aus diesen Versuchen Moscati's, Rigaud's und Boussingault's erhellt folglich, dass sich an morastigen und sumpfigen Orten, während des Fallens des Thaues, gleichzeitig

eine organische Substanz absetzt; allein das Volumen dieser Substanz vermochte man auf diesem Wege durchaus nicht zu ermitteln.

Da Boussingault es voraussetzte, dass die Miasmen sowohl, wie auch ein jeder organische Körper, unter ihren Elementen auch Wasserstoff enthalten müssten, so glaubte er, dass man dessen Gegenwart nicht allein in der Luft vorfinden müsse, sondern auch bis auf einen gewissen Grad quantitativ bestimmen könne. Behufs einer ähnlichen Untersuchung leitete er ein abgewogenes Quantum von einer ähnlichen gewonnenen, ungesunden Luft, die er wohl getrocknet hatte, durch eine rothglühende Glasröhre, bei welcher Temperatur das Miasma verbrannt wurde und sich Wasser bildete, welches vermittelst einer mit Chlorcalcium angefüllten Röhre aufgesammelt ward. Durch das Abwiegen der Röhre, vor und nach dieser Operation, ermittelte Boussingault das Quantum des gewonnenen Wassers, und ward hierdurch in den Stand gesetzt, die Menge des Wasserstoffs, die zu dessen Bildung nöthig war, genau zu berechnen.

Im Laufe des Monats Juli 1830 stellte er noch mehrere ähnliche Versuche an. So gab z. B. ein Volumen trockne Luft, dessen Gewicht zwischen 305 und 310 Gran schwankte, zu verschiedenen Malen bis 0,050 Grammen Wasser, welches einem Quantum von 000,5 Theilen Wasserstoff entspricht. Bei fortdauernder Wärme erhielt er gegen Ende des Monats nur noch 0,012 Wasser, welches 0,0013 Wasserstoff entsprechen. Bei diesen Versuchen ward die ungesunde Luft unmittelbar in die rothglühende Glasröhre gebracht, nachdem sie zuvörderst durch eine lange, mit Chlorcalciumstücken angefüllte Röhre geleitet worden war. Wenn Boussingault diese Luft, bevor sie in die erhitzte Röhre gebracht ward, durch etwas Schwefelsäure streichen, besonders wenn er sie zuerst einer Wäsche unterworfen hatte, dann zeigten sich nur geringe Spuren von Wasser, und die organische Materie blieb in der Flüssigkeit zurück, woraus man zu folgern geneigt sein möchte, dass die Miasmen, die sich in sumpfigen Landstrichen bilden, aus einer flockigen Substanz bestehen. Man hat bereits früher angenommen, dass sich Wasserstoffgas in der Atmosphäre befände und dass solches sich wegen seiner Leichtigkeit in den höhern

Luftschichten verbreitet habe, ward aber später durch die Analyse einer Luft, die Gay-Lussac in einer bedeutenden Höhe unserer Atmosphäre gesammelt hatte, belehrt, dass ihre Bestandtheile ganz mit der auf unserer Erdoberfläche befindlichen, die wir täglich einathmen, übereinstimme, woraus dann sattsam hervorgeht, dass, wenn wirklich Wasserstoff in der Luft vorhanden ist, diess nur in sehr geringer Menge sein kann, indem solche der Analyse entgeht.

Théodor de Saussure ward bei seinen neuesten Untersuchungen über die Kohlensäure der Atmosphäre veranlasst, das Vorhandensein einer brennbaren Gasart in der Luft anzunehmen; denn als er ein Gemengsel von reinem Wasserstoffgas und von Kohlensäure befreiter atmosphärischer Luft detoniren liess, erhielt er stets nach der Verbrennung eine neue Quantität Kohlensäure, die entweder aus Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxydgas entstand, für welches letztere Product Herr von Saussure jedoch am meisten zu stimmen schien. Er vermuthet, dass diese Gasart von der Zersetzung eines Theiles Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft herrührt. Hiernächst liesse sich also eine Verminderung der Kohlensäure in der Atmosphäre dadurch allenfalls erklären, dass die Luft jedesmal zuvor durch Elektricität geschwängert worden sei. Aus diesen Versuchen ergiebt sich also das Vorhandensein eines wasserstoffhaltigen Princips in der Atmosphäre, allein sie geben nicht an, von welcher Natur sie sind; weswegen man mit Fug und Recht die Frage aufzuwerfen berechtigt ist: ob dieses Princip reiner Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder Schwefelwasserstoff sei.

Mehrere Ursachen streben nämlich dahin, die Zusammensetzung der Atmosphäre zu modificiren; die eine rührt von der Wirkung der lebenden Wesen her, die um das Leben zu fristen, sich einen Theil des Kohlenstoffs assimiliren, der sich gemeiniglich als Kohlensäuregas in der Atmosphäre befindet, und auf directem Wege zueignen, indem sie die Pflanzen geniessen; während diese solches auf indirectem Wege zu thun pflegen.

Es wird also während der ganzen Dauer der Existenz eines organischen Körpers ein gewisses Quantum von Kohlenstoff der Atmosphäre entzogen; sobald aber ihre Lebenskraft

aufgehört hat, zeigen sich auch chemische Erscheinungen, welche denen, die zur Assimilation beigetragen haben, ganz entgegengesetzt sind. Die Zersetzung der lebenden Wesen erleidet nunmehr Umwandlungen, deren Endresultat der Atmosphäre den ihr entzogenen Kohlenstoff wieder zuwendet.

Bliebe die Menge der lebenden Substanz auf unsrer Erdoberfläche stets dieselbe, dann würde sie am Ende keinen Einfluss auf das Volumen der Kohlensäure in der Atmosphäre ausüben; verschwände aber mit einem Male durch irgend ein Ereigniss eine grosse Masse organischer Körper von der Erdoberfläche, dann müsste auch eine Verminderung von Kohlensäure in unserer Atmosphäre fühlbar werden. Es ist möglich, dass diess bei den verschiedenen Revolutionen, denen unser Erdkörper seit dessen Anbeginn ausgesetzt ward, und bei welchen ein grosser Theil der Vegetation ganz verschüttet wurde, der Fall gewesen ist, und dann dürfte der Kohlenstoff, der die Basis der ungeheuren Ablagerungen von *Anthracit, Steinkohlen* und *Braunkohlen* bildet, von der Kohlensäure der Atmosphäre herrühren. Es giebt noch eine andere gasartige Substanz unterirdischen Ursprungs, welche sich täglich in der Atmosphäre verbreitet, ich meine das *Kohlenwasserstoffgas*. Dieses Gas entspringt aus zwei verschiedenen Quellen; nämlich erstens, aus der Zersetzung der vegetabilischen Substanzen, und zweitens entwickelt er sich auch aus allen Sümpfen, und das auf diese Weise erzeugte Volumen desselben auf unserer Erdoberfläche, ist sehr bedeutend. Ferner bildet sich dieses Gas noch unter andern geologischen Bedingungen in grosser Menge auf unserer Erdoberfläche aus, wie ich diess bereits weiter oben anzuführen Gelegenheit fand.

Herr Julia de Fontenelle theilte kürzlich zu Folge der Abhandlung von Boussingault der pariser Akademie einige Betrachtungen über den Thau, der sich aus den Sümpfen zu entwickeln pflegt, mit. Er sammelte nämlich am 25. August 1819 in den Sümpfen von Cercle im Departement de l'Aude, vier Litre *Thau*, dessen Wasser geruch - farblos und ziemlich klar war. Einige Flocken die obenauf schwammen; setzten sich auf dem Filtrum ab, und als solches der Hitze unterworfen ward, gab es 16 Centiliter Gas, welches in 100 Theile getheilt:

217 Kohlensaures Gas
30,30 Sauerstoffgas, und
67,53 Stickstoffgas
Sum. 100,00 gaben.

Dieses Wasser enthielt weder ein freies Alkali, noch eine freie Säure, aber Schwefelsäure, Salzsäure und Kalkerde. Zur Trockniss abgedampft, gab es einen Rückstand, welcher, nachdem er wohlgetrocknet worden war, 0,3 Gran wog. Es war schmuzig, weiss von Farbe, decrepirte schwach in der Hitze, und brauste mit Säuren auf. Er löste sich in Wasser, jedoch mit Ausnahme eines geringen Theiles, auf, welcher von Salzsäuren mit Aufbrausen aufgenommen und durch kleesaures Ammoniak niedergeschlagen wurde.

Diesen und noch andern Versuchen zu Folge enthält der Thau, nach **Julia de Fontenelle**, ungefähr $^1/_{25}$ atmosphärische Luft, welche viel sauerstoffreicher als die unserer Atmosphäre ist; ferner, Kohlensäure, kohlensauren Kalk, salzsaures Natron und schwefelsauren Kalk.

Vielseitige Versuche sind aus dem Grunde wohl um so wünschenswerther, als die Zusammensetzung der Atmosphäre, je nach den Localitäten, zu Folge vieler besonderer Umstände, sehr verschieden sein kann; denn an solchen Orten, wo zum Beispiel grosse Massen der verschiedenartigsten Brennmaterialien consumirt, mehr oder weniger animalische und vegetabilische Stoffe zersetzt werden, muss auch die Luft mit den verschiedenartigsten Stoffen geschwängert werden; denn so enthält zum Beispiel die Atmosphäre von *London* schwefeligte Säure, die Luft der Cloaken zu *Paris* essigsaures und hydrothionsaures Ammoniak, die in der Nähe des Basins von *Montfaucon* aber Ammoniak und hydrothionsaures Ammoniak u. s. w.

Der verstorbene Director des mineralogischen Cabinets zu Mailand, **Brochi**, der ebenfalls einer wissenschaftlichen Reise in Aegypten erlag, hat zur Zeit mehrere Versuche über die aria cattiva in *Rom* und dessen Umgebung angestellt; allein sei es, dass solche keine besondere Resultate ergeben haben, oder dass solche nicht zur Kenntniss des Publicums kamen, so viel ist indessen gewiss, dass sie mir nicht bekannt geworden sind.

Es ist sehr zu wünschen, dass ähnliche Versuche recht häufig angestellt und ihre Resultate veröffentlicht werden mögen.

4) Tabelle über die Mengen wasserfreier Säure in Essigsäure von jedem Grade der Concentration zwischen reinem Wasser oder der wasserhaltigen Essigsäure in Vergleich mit den specifischen Gewichten dieser verschiedenen Mischungen, wobei Wasser von 59° F. als Einheit angenommen wurde. Gegründet auf Versuche

von

ADAM van der TOORN.

(Aus Report of the fourth meeting of the british association S. 571.)

Wasserfr. Säure in 100 Thln. n. Gew.	Dichtigkeit bei 590.	Wasserfr. Säure in 100 Thln. n. Gew.	Dichtigkeit bei 590.	Wasserfr. Säure in 100 Thln. n. Gew.	Dichtigkeit bei 590.
0	1,0000	29	1,0472	58	1,0740
1	1,0019	30	1,0485	59	1,0745
2	1,0037	31	1,0498	60	1,0749
3	1,0055	32	1,0510	61	1,0753
4	1,0072	33	1,0522	62	1,0756
5	1,0089	34	1,0537	63	1,0759
6	1,0107	35	1,0546	64	1,0762
7	1,0124	36	1,0558	65	1,0764
8	1,0141	37	1,0569	66	1,0765
9	1,0159	38	1,0580	67	1,0766
10	1,0177	39	1,0591	68	1,0766
11	1,0194	40	1,0601	69	1,0766
12	1,0211	41	1,0611	70	1,0765
13	1,0228	42	1,0621	71	1,0763
14	1,0245	43	1,0631	72	1,0759
15	1,0261	44	1,0640	73	1,0754
16	1,0277	45	1,0649	74	1,0748
17	1,0293	46	1,0658	75	1,0741
18	1,0310	47	1,0667	76	1,0732
19	1,0326	48	1,0675	77	1,0722
20	1,0342	49	1,0683	78	1,0710
21	1,0358	50	1,0691	79	1,0696
22	1,0373	51	1,0698	80	1,0681
23	1,0389	52	1,0705	81	1,0664
24	1,0404	53	1,0711	82	1,0646
25	1,0419	54	1,0717	83	1,0626
26	1,0433	55	1,0723	84	1,0603
27	1,0447	56	1,0729	85	1,0574
28	1,0460	57	1,0735	85,11	1,0570

5) *Bereitungsmethode des Baryumoxydhydrates,*

von

Dr. Wilibald Artus.

Obgleich schon mehrere Methoden zur Darstellung dieses Präparates bekannt sind, so wird sich doch bei näherer Untersuchung leicht ergeben, dass diese Methoden theils zu langwierig, theils aber auch die Ausbeute durch dieselben zu gering ist, was mich veranlasst, hier ein Verfahren mitzutheilen, dem zu Folge das Baryumoxydhydrat nicht nur in der grösstmöglichen Quantität, sondern auch auf eine einfache, wenig Zeit erfordernde Weise erhalten werden kann.

Die Bereitungsart der Baryterde blieb lange unbekannt bis Hope*) ein Verfahren angab, dieselbe isolirt im reinen Zustande darzustellen, welches kurz folgendes ist: Er verwandelte nämlich den schwefelsauren Baryt durch Glühen mit Kohle, in Schwefelbaryum, löste dieses in Wasser, fügte zu dieser Auflösung eine Auflösung von kohlensaurem Natron, vermischte dann diesen noch feuchten Niederschlag mit einer hinreichenden Quantität Kohlenpulver, formte aus dieser Masse Kugeln, und glühete dieselben in einem Schmelztiegel. Nach dem Erkalten derselben werden sie gepülvert und mit kochendem Wasser behandelt, hierauf noch heiss filtrirt; beim Erkalten dieser Auflösung erhält man dann den Baryt in Krystallen.

Vauquelin und Fourcroy**) suchten obige Bereitungsart dadurch zu verbessern, dass sie der erhaltenen Schwefelbaryumauflösung verdünnte Salpetersäure zufügten, die so erhaltene Auflösung von salpetersaurem Baryt zur Krystallisation verdampften, diesen in einem Schmelztiegel glühten und dann weiter wie oben verfuhren.

Gleichzeitig mit diesem beschäftigte sich Pelletier mit der Darstellung des reinen Baryts, er verfolgte hierbei den bereits von Hope schon gebahnten Weg, er vermischte nämlich 100 Gewichtstheile künstlich dargestellten kohlensauren Baryt

*) Hope in den Transactions of the Society at Edinburg, Vol. IV. pag. 36.

**) Annales de Chimie, Tom. XXI. p. 276, übersetzt in Trommsdorf's Journal der Pharmacie, B. V. T. 2. S. 216.

mit 10 Gewichtstheilen feingepülvertem Kohlenpulver, formte mit etwas Tragantschleim die ganze Masse zu einer Kugel, und brachte solche mit Kohlenpulver umgeben in einem Tiegel zum Glühen, welches ¾ — 1 Stunde fortgesetzt werden muss. Nach dem Erkalten wird sie schnell zerrieben und mit heissem Wasser behandelt, die Auflösung noch heiss filtrirt, und dem Erkalten überlassen, wobei sich der Baryt ebenfalls in Krystallen ausscheidet.

Buchholz untersuchte und verbesserte das Pelletier'sche Verfahren dadurch, dass er statt 10 Gewichtstheile nur 5 Gewichtstheile Kohlenpulver auf 100 Theile kohlensauren Baryt vorschrieb.

Ein anderes Verfahren schreibt vor, den schwefelsauren Baryt mit dem doppelten Gewichte des angewandten schwefelsauren Baryts kohlensaurem Kali zu glühen, oder denselben mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali zu kochen. Bei diesem Process der doppelten Wahlverwandtschaft erhält man schwefelsaures Kali und kohlensauren Baryt, welcher dann ebenfalls auf die schon angegebene Weise von der Kohlensäure befreit wird. Dieses Verfahren ist jedoch deswegen nicht empfehlenswerth, weil durch die Behandlung des kohlensauren Kalis der schwefelsaure Baryt nur höchst unvollkommen zersetzt wird, in Folge dessen man einen mit noch unzersetztem schwefelsaurem Baryt verunreinigten kohlensauren Baryt erhält, welcher, um ihn von dem schwefelsauren Baryt zu trennen, erst mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chlorwasserstoffsäure behandelt werden muss, und so erhält man entweder eine Auflösung von salpetersaurem Baryt oder Chlorbaryum, zu welchem dann so lange eine Auflösung von kohlensaurem Kali gesetzt wird, als noch ein weisser Niederschlag erfolgt, dieser wird dann ausgesüsst und mit Tragantschleim und Kohlenpulver zu einer festen Masse vermischt, welche in einem mit Kohlenpulver ausgefütterten Tiegel ½ bis 1 Stunde in einem gut ziehenden Ofen geglüht wird. Anstatt der Tiegel kann man auch gute steinerne Retorten anwenden, welche dann so lange dem Feuer eines gut glühenden Windofens ausgesetzt werden, als sich noch Dämpfe daraus entwickeln. Während dem Glühen wird die Kohlensäure von der zugesetzten Kohle zersetzt und zu Kohlenoxydgas reducirt,

welches, da es keine Verwandtschaft zu der Baryterde hat, als solches entweicht.

Nach Vogel erhält man die Baryterde, wenn 16 Unzen fein zerriebener Schwerspath mit 2½ Unzen Kohle und Baumöl vermischt 2 Stunden lang in einem hessischen Schmelztiegel heftig geglüht werden; nach dem Erkalten wird die Masse gepülvert und mit kochendem Wasser behandelt, hierauf wird die noch heisse Auflösung in einem Kolben filtrirt, worinnen sich 4 Unzen Kupferoxyd befinden, welches man mit der Flüssigkeit so lange kochen lässt, bis sie wasserhell geworden ist, und mit essigsaurem Blei ihre Farbe nicht mehr verändert, hierauf wird die Lauge noch heiss in ein geräumiges Glas filtrirt, in welchem sich dann nach und nach das Baryumoxydhydrat in Krystallen ausscheidet, welche entweder getrocknet oder in einem Platintiegel geschmolzen aufbewahrt werden. Sollte der auf diese Weise erhaltene Baryt noch Spuren von Kupferoxyd enthalten, so darf man nur in die Auflösung etwas Schwefelhydrogengas hineinleiten, was übrigens vermieden werden kann, wenn nach dem obigen Verhältniss genau verfahren wird. Pfaff erhielt aus dem oben angegebenen Verhältnisse 3 Unzen schön krystallisirtes Baryumoxydhydrat, und aus dem Rückstande noch 3½ Unzen salpetersauren Baryt.

Der natürlich vorkommende kohlensaure Baryt (der Witherit) kann ebenfalls zur Darstellung des Baryumoxydhydrates benutzt werden, jedoch erfolgt die Zersetzung desselben weit schwieriger als die des künstlich bereiteten.

Alle die hier angeführten Methoden sind, wie schon oben erwähnt, zu langwierig und die Ausbeute durch dieselbe zu gering, was mich veranlasst ein vortheilhafteres Verfahren hier mitzutheilen.

Demzufolge bereite man sich salpetersauren Baryt, den man entweder durch Zersetzung des hydrothionsauren oder durch Zersetzung des kohlensauren Baryts mittelst Salpetersäure erhält, vermische 130 Gewichtstheile krystallisirten salpetersauren Baryt innigst mit 87½ Gewichtstheilen Eisenfeile, glühe diese Mischung entweder in einem Porcellan- oder Platintiegel, oder in Ermangelung derselben auch in einem guten hessischen Schmelztiegel so lange, bis die Masse ruhig zu fliessen anfängt. Nach dem Erkalten erhält man eine grau-

schwarze Masse, bestehend aus Eisenoxydoxydul und Baryumoxyd; wendet man mehr als die hier vorgeschriebene Quantität Eisenfeile an, so wird auch ein Theil Baryumoxyd desoxydirt, und man erhält so nebst Baryumoxyd noch eine geringe Menge baryumhaltiges Eisen. Diese geglühete schwarzgraue Masse wird hierauf gepülvert und mit kochendem Wasser so lange behandelt, als dasselbe noch etwas aufzunehmen vermag. Sämmtliche Flüssigkeiten werden hierauf filtrirt, bis zu $\frac{2}{3}$ abgedampft und dem Erkalten überlassen, aus welcher Flüssigkeit das Baryumoxydhydrat in Krystallen anschiesst, die rückständige Lauge wird dann wiederum bis $\frac{2}{3}$ amgedampft und zur Krystallisation hingestellt. Das Krystallisiren kann noch dadurch befördert werden, dass man das Gefäss in eine Kältemischung bringt, die am besten aus 48 bis 60 Theilen Wasser, 18 Theilen Salmiak und 24 Theilen Glaubersalz bereitet werden kann, durch den schnellen Temperaturwechsel erhält man noch die letzten Antheile von Baryumoxydhydrat in Krystallen. Dasselbe krystallisirt in prismatischen Säulen mit abgestumpften Ecken und besteht aus gleichen Mischungsgewichten Baryumoxyd und Wasser nebst 64 Procent Krystallisationswasser, nah Buchholz enthält es blos 50 und nach Dalton 70. Erfolgt die Krystallisation langsam und bei gewöhnlicher Temperatur, so krystallisirt dasselbe in kleinen Octaëdern.

Man prüft denselben auf jene Verunreinigung durch ein einfaches pneumatisches Verfahren, indem man zu einem Theile der in Frage stehenden Baryumoxydauflösung ein gleiches Volumen concentrirte Schwefelsäure zusetzt, in diese Mischung bringt man ein Stückchen metallisches Kupfer, worauf dieselbe mit Hülfe einer Weingeistlampe gelinde erhitzt wird; enthielt das Baryumoxyd nur Minima jener Verunreinigung, so erhält man Stickoxydgas, welches aufgefangen wird; aus dem thermometrisch und barometrisch corrigirten Volumen des erhaltenen Stickoxydgases lässt sich dann genau die Quantität der Salpetersäure bestimmen, die das Baryumoxyd enthielt. Eine nicht minder wichtige und beachtenswerthe Eigenschaft des reinen Baryumoxyd ist, dass es selbst in den verdünntesten Auflösungen der arsenigen Säure einen weissen in Wasser unauflöslichen Niederschlag erzeugt, eine Eigenschaft, worinnen man es

schon lange, jedoch mit Unrecht dem Kalkwasser nachgesetzt hatte.

---

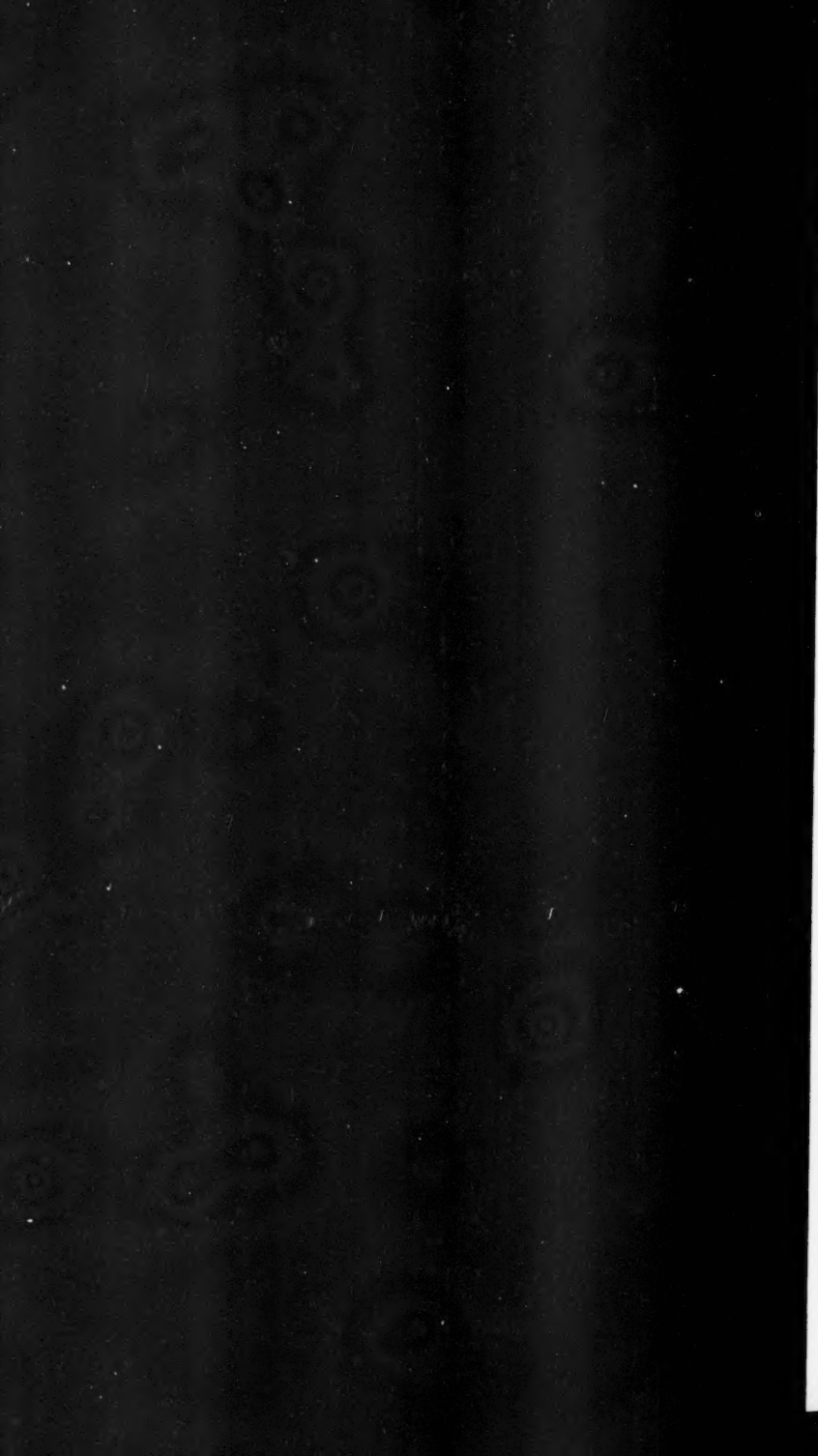
6) *Ueber die Vernichtung der Zündkraft des Platinschwammes durch Schwefelwasserstoffgas,*

von

Dr. Wilibald Artus.

Die jetzt so allgemein nützliche Anwendung der vortrefflichen Döbereiner'schen Zündmaschinen veranlasst mich, hier auf einen Umstand aufmerksam zu machen, in Folge dessen die Zündkraft des Platinschwammes gänzlich vernichtet wird.

Enthält nämlich das zur Wasserzersetzung angewandte Zink noch Antheile von Schwefelzink, was bei dem im Handel vorkommenden häufig der Fall ist, so erhält man neben Wasserstoffgas noch eine dem Schwefelzink entsprechende Menge Schwefelwasserstoffgas, welches, wenn es mit dem Platinschwamm in Berührung kommt, die Zündkraft desselben vernichtet, die jedoch wieder hervorgerufen werden kann, wenn derselbe von Neuem mit Hülfe einer Weingeistflamme bis zum Glühen erhitzt wird. Die Ausmittelung jener Verunreinigung ist leicht, und lässt sich schon meistens durch die Geruchsorgane mit dem, dem Schwefelwasserstoffgase eigenthümlichen, faulen Eiern ähnlichen Geruche wahrnehmen, oder man schreibt einige Buchstaben mit einer wässrigen Bleizuckerauflösung auf Papier, und bringt solches an das geöffnete Wasserstoffreservoir, enthält nun das zur Wasserzersetzung angewandte fragliche Zink jene Verunreinigung von Schwefelzink, so werden die vorher auf dem Papiere unsichtbaren Schriftzüge durch die dem künstlichen Schwefelbleie eigenthümliche grauschwarze Farbe sichtbar. Auf gleiche Weise ist das schwefelwasserstoffhaltige Wasserstoffgas, welches zu eudiometrischen Versuchen angewandt wird, ganz untauglich, indem ebenfalls die Eigenschaft der sogenannten Platinpillen (bestehend aus Thon mit Platinschwamm) das Wasserstoffgas und Sauerstoffgas in dem Verhältnisse von 2:1 zu Wasser zu verdichten, vernichtet wird.



Farben und Färbechemie.

I.

Bemerkungen über den Krapp,

von

Heinr. Schlumberger.

(Bulletin de la Société industrielle de Mulhausen No. 40.)

Herr Persoz und ich haben, wie bekannt, früher einen bestimmten Unterschied zwischen dem Avignoner und Elsasser Krapp in der verschiedenen Menge Kreide, die diese Krapparten enthalten, nachgewiesen, so wie ferner auch die Eigenthümlichkeit der Kreide, den Farbstoff bei dem Färben mit Elsasser Krapp dauerhaft zu machen, und es blieb uns demnach nur noch zu erforschen übrig, ob die anerkannte Vorzüglichkeit des Avignoner Krapps nur der Anwesenheit der Kreide zugeschrieben werden müsse, die sich in ziemlich grosser Menge darin findet, während man im Elsasser Krapp nur sehr wenig antrifft, oder ob auch der Einfluss des Klimas in Betracht zu ziehen sei. Nachdem wir nun später nachgewiesen hatten, dass die Kreide und andere Substanzen, die ich in meiner vorigen Abhandlung näher bezeichnet habe, die Eigenthümlichkeit besässen, den Farbstoff des Krapps dauerhaft zu machen, mussten wir noch ausmitteln, welche Rolle diese Substanzen dabei spielten, nämlich ob sie unzersetzt in den Lack eingehen, der sich auf dem Zeuge bildet, oder ob sie einfach eine Wirkung auf einige andere Stoffe dieser Wurzel haben? Die zur Entscheidung dieser verschiedenen Fragen angestellten Untersuchungen werde ich jetzt die Ehre haben, der Gesellschaft mitzutheilen. Diese Untersuchungen wurden von Herrn Daniel Koechlin-Schouch, Herrn Persoz und mir angestellt. Wir hoffen, dass die erhaltenen Resultate ein Finger-

zeig zur Lösung einer Frage sein werden, die schon seit langer Zeit die Société industrielle lebhaft interessirt.

Einfluss des Klimas. Um Gewissheit darüber zu haben, ob das Klima einen Einfluss auf die Güte des Krapps und auf die Assimilation des kohlensauren Kalks ausübe, stellte der Comité für Naturgeschichte im botanischen Garten der Société industrielle folgende Versuche an:

Es wurde Erde zugerichtet, die 50 und 80 p. C. kohlensauren Kalk und beinahe $\frac{1}{5}$ ihres Volumens guten Pferdemist enthielt; hierein pflanzte man im März 1834 Steckreiser von Avignoner und Elsasser Krapp, und nahm im November desselben Jahres einen Theil der Wurzeln heraus, um mit ihnen Färbeversuche anzustellen.

Diese 6 Monate alten Wurzeln gaben bei dem Versuche ziemlich dauerhafte Farben, ohne dass man dabei einen Unterschied zwischen der Elsasser und Avignoner Art wahrnahm, während ähnliche Steckreiser, die in gewöhnliches, nicht kalkhaltiges Erdreich neben die ersteren gepflanzt waren, Krapp lieferten, der bei dem Versuche nur unbeständige Farben gab.

Ferner pflanzte man Krappreiser in ein Erdreich von Palud, das man von Avignon bekommen hatte, und welches 90 p. C. kohlensauren Kalk enthält. Diese Erde brachte Krapp hervor, der noch etwas dauerhaftere Farben gab, als der aus unserm künstlich bereiteten kalkhaltigen Erdreich gezogene. Wenn die mit diesen Wurzeln erhaltenen Farbenüancen nach dem Aviviren nicht ganz so lebhaft waren, als die von gutem Avignoner Krapp, so muss man diess ihrem Alter zuschreiben, ein Umstand, der von ziemlich wichtigem Einfluss auf die Assimilation der Kreide ist. Denn die Avignoner Krapparten, welche in dem Palud gebaut werden, sind z. B. viel kalkhaltiger, oder bringen viel dauerhaftere und lebhaftere Farben hervor, wenn sie drei Jahre in der Erde gewesen sind, als wenn sie nur $1\frac{1}{2}$ Jahre darin gestanden haben, und die letztern geben wieder dauerhaftere Farben als die, welche nur 6 Monate in der Erde gewesen sind.

Es wurde kein merklicher Unterschied hinsichtlich der Dauer der mit dem holzigen und der mit dem fleischigen Theile hervorgebrachten Farben von den Avignoner, drei Jahre alten und in dem Palud erbauten Wurzeln bemerkt.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Klima kei-

nen merklichen Einfluss auf die Assimilation der Kreide in dem Krapp, wenigstens für das erste Jahr ihres Wachsthums, hat; und es wird dadurch die Möglichkeit sehr wahrscheinlich, dem Avignoner ganz ähnlichen Krapp zu gewinnen, wenn man nur die Pflanzen in irgend ein kalkhaltiges Erdreich setzt; endlich nehmen die Wurzeln auch um so mehr Kalk auf, je stärker und älter sie werden.

Die Rolle, welche die Kreide hierbei spielt. Alte und schätzbare Beobachtungen des Herrn Daniel Köchlin haben dargethan, dass die Verbindung zweier Oxyde mit einem Farbstoff eine weit dauerhaftere Farbe hervorbringe, ohne Zweifel in Folge der grössern Unlöslichkeit der nun entstandenen dreifachen Verbindung.

Auf ein Zeug, das mit Zinnoxyd bedruckt war, brachte dieser Fabricant eine zweite, thonerdehaltige Beize und darauf endlich eine Säure, um stellenweise die Beize von dem Zeuge zu nehmen; dasselbe wurde nun nach dem Auswaschen und Reinigen mit Krapp ausgefärbt, und darauf den damals üblichen Avivirmethoden unterworfen und vorzüglich sehr lange auf der Bleichwiese gelassen.

Hierbei machte er nun die Beobachtung, dass die saure Aetzbeize die Thonerdebeize sehr gut, die Zinnbeize jedoch nur schwach wegnahm, sobald jede für sich war, während an solchen Stellen, wo die Thonerde und das Zinnoxyd zusammen aufgetragen waren, diess nicht Statt fand; denn nach dem Herausziehen aus der Färbeflotte war die Färbung an den Stellen, wo man die zweifache Beize aufgetragen hatte, eben so intensiv, wie die, auf welche keine Säure eingewirkt hatte. Ueberdiess fand sich nach dem Aviviren, dass alle Stellen, wo die Thon-Zinnbeize aufgetragen war, viel tiefer und dauerhafter gefärbt waren, als die, wo man jede Beize für sich aufgetragen hatte, und zwar war diess bis zu dem Grade der Fall, dass, wenn das Aviviren bis zur theilweisen Zerstörung dieser letztern Farben fortgesetzt wurde, die Stellen, wo die zweifache Beize war, noch dieser zerstörenden Einwirkung widerstanden.

Herr Daniel Köchlin bemerkte auch zuerst, dass man dem ächten Grün, welches bekanntlich durch Indigo und Wau hervorgebracht wird, dadurch eine grössere Dauer und Leb-

haftigkeit giebt, dass man das, mittelst Zinnbeize ausgefärbte Zeug noch durch eine Thonerdeauflösung gehen lässt, um hierdurch eine zweifache Beize hervorzubringen.

Nicht geringer ist die Neigung, welche die Thonerde zeigt, sich mit dem Eisenoxyd zu verbinden, denn wenn z. B. Zeug, das mit dieser Erde imprägnirt ist, durch eine verdünnte Auflösung von schwefelsaurem Eisen gezogen wird, so wird hierbei dieses Salz durch die Verwandtschaft der Thonerde zum Eisenoxyd zersetzt, und diese beiden Oxyde bleiben zusammen auf dem Zeuge zurück, und bringen beim Ausfärben Thon-Eisen-Farben hervor, ohne dass der weisse Grund durch eine Verbindung mit Eisen allein gefärbt wird.

Mehrere andere Oxyde bieten die nämliche Erscheinung bei ihrem Festhalten auf dem Zeuge dar.

Andrerseits hat Herr Persoz durch seine Untersuchungen über die Verbindungen der Oxyde gezeigt, wie gross die Neigung dieser Körper ist, sich unter einander zu verbinden.

Da endlich alle Oxyde und Salze, die ich in meiner ersten Abhandlung als Stellvertreter der Kreide beim Färben angeführt habe, von der Art sind, dass sie mit der Thonerde Verbindungen eingehen, so veranlassten uns diese Umstände, zu erforschen, ob während des Krappfärbens und unter Mitwirkung der Kreide, nicht eine Verbindung von Kalk, Thonerde und Farbstoff entstände, eine Verbindung, die durch die Vereinigung der fetten Substanzen im Seifenbade noch unlöslicher werden würde. Zu diesem Behufe stellten wir folgende Versuche an:

Es wurde eine gewisse Menge weisses Zeug genommen, davon ein Theil mit essigsaurer Thonerdebeize *) imprägnirt, getrocknet, und nachdem es drei Tage liegen gelassen worden war, in ein Kuhmistbad gebracht. Dieses gebeizte Zeug wurde in mehrere Theile getheilt, davon der eine mit Krapp ausgefärbt, und mittelst Dampf allmählig bis zum Sieden erhitzt. Diese Zeugstücken wurden wohl gereinigt, und dann zum Theil auf gewöhnliche Weise avivirt, d. h. in einem Bad von weisser Seife bis zu 75° erhitzt, dann in Wasser gebracht, das mit Salpetersäure etwas angesäuert war, und dann auch

*) Bereitet aus 4 Pfund Wasser, 1 Pfund Alaun und 1 Pfund essigsaurem Blei.

wieder bis zu 75° erhitzt; hierauf endlich noch in ein letztes Seifenbad gebracht, das ebenfalls jene Temperatur hatte, und darnach gut gereinigt. Jedes Bad dauerte eine Stunde. Man bezeichnete nun jede Probe wie folgt:

A) Weisses Baumwollenzeug.

B) Gebeiztes und gereinigtes Zeug.

C) Gebeiztes und in destillirtem Wasser mit Elsasser, wenig kalkhaltigem Krapp ausgefärbtes Zeug (diess gab eine dunkelbraune Nüance).

D) Zeug, wie C mit Elsasser Krapp gefärbt, dann auf die früher erwähnte Art avivirt (eine helle und matte ziegelfarbige Nüance).

E) Gebeiztes und mit Avignoner Krapp von Palud in destillirtem Wasser ausgefärbtes Zeug (tief dunkelbraune Nüance).

F) Zeug mit Avignoner Krapp, wie E gefärbt, und auf die früher erwähnte Weise avivirt (ein schönes lebhaftes Roth).

G) Zeug mit Elsasser Krapp gefärbt, der mit $\frac{1}{6}$ kohlensaurem Kalk versetzt war (dunkelbraun).

H) Zeug mit Elsasser Krapp gefärbt und mit Kreide versetzt, wie G, dann wie früher avivirt (diess gab ein schönes Roth, ähnlich dem durch Avignoner Krapp erhaltenen).

I) Weisses Zeug, nicht gebeizt, und auf gleiche Weise wie beim Färben durch Kreidewasser gezogen, um sich zu überzeugen, ob die Kreide auf dem Gewebe haften bliebe.

K) Weisses Zeug, nicht gebeizt und auf dieselbe Art avivirt, wie gefärbtes Zeug.

L) Gebeiztes Zeug, nicht gefärbt und wie I durch Kreidewasser gezogen.

M) Gebeiztes Zeug, nicht gefärbt und wie K avivirt.

Es wurden nun von jeder dieser Proben genau funfzig Quadratcentimeter genommen, diese durch mechanische Mittel gut gereinigt und dann durch Wasser gezogen, das mit einem Tausendtheil Essigsäure angesäuert war, um so viel wie möglich alle anhängende, nicht chemisch verbundene Kreide wegzunehmen. Diese Stücken wurden nun allmählig in einer Platinschale eingeäschert, bis alle organische Substanz gänzlich verbrannt war, und die davon erhaltene Asche in Salpetersäure aufgelöst. Diese Auflösung dampfte man bis zur Trockne ab und schied durch Ammoniak die Thonerde, phosphorsauren Salze

u. s. w. ab; dann wurde der in der Auflösung enthaltene Kalk mit oxalsaurem Ammoniak niedergeschlagen. Die gesammelten und geglühten Niederschläge gaben folgende Zahlen:

	Kalk	Thonerde
	Gramm.	Gramm.
A.	0,01	— —
B.	0,005	1,25
C.	0,06	1,27
D.	0,05	0,42
E.	0,23	1,28
F.	0,17	0,21
G.	0,23	1,29
H.	0,20	0,25
I.	0,01	— —
K.	0,015	— —
L.	0,005	1,04
M.	0,02	0,12.

Die Versuche wurden wiederholt angestellt, um sich von ihrer Genauigkeit zu überzeugen, jedoch keine merkliche Abweichung von diesen Resultaten erhalten.

Es genügt jetzt, einen Blick auf diese Resultate zu werfen, um von der Richtigkeit unsrer Voraussage überrascht zu sein. Denn wir sehen unter allen Umständen beim Färben, wo Kreide zugegen ist, eine gewisse Menge Kalk an die Beize treten, und was noch bemerkenswerther ist, wir sehen beim Aviviren eine beträchtliche Menge Thonerde verschwinden. Die Stelle, die dieses letztere Oxyd dabei einnimmt, ist die, dass bei allen echten Krappfarben nach dem Aviviren der Farben, auf dem Baumwollengewebe eine Verbindung von Kalk und Thonerde in stöchiometrischen Verhältnissen zurückbleibt. Und in der That findet man den Kalk und die Thonerde in solchen Verhältnissen darauf verbunden, dass man diese Verbindung folgendermaassen ausdrücken kann:

2 Atome Thonerde 64 × 2 = 128. Thonerde 54,70
2 - Kalk 35,6 × 3 = 106. Kalk 45,30 } 100;

oder besser wohl noch, 1 Atom Thonerde und $1\frac{1}{2}$ Atome Kalk, was ein anderthalb thonsaurer Kalk ist. Bei F, welches mit Avignoner Krapp gefärbt und avivirt worden war, fanden wir:

Thonerde 0,21 = 55,27
Kalk 0,17 = 44,73 } 100.

Bei H, das mit Elsasser Krapp unter Zusatz von Kreide gefärbt war:

Thonerde	0,25 = 55,55	}	100.
Kalk	0,20 = 44,45	}	

Hierin hat man nach unsrer Meinung den sichersten Beweis, welche Rolle die Kreide dabei spielt, dass sie nämlich nicht blos dazu dient, wie man es, ohne dabei sich auf irgend einen Versuch zu stützen, behauptet hat, eine Säure zu sättigen, sondern dass sie auch noch, wie man es vermuthet hat, eine bestimmte Verbindung mit der Thonerde, und wahrscheinlich auch mit dem fetten Körper und dem Farbstoff bilden kann.

Die Proben I und L, welche durch das Kreidebad gezogen worden waren, und dessen ungeachtet nicht mehr Kalk als A und B, welche nicht durch dieses Bad genommen worden waren, enthielten, beweisen, dass der in der Asche der ausgefärbten Zeuge gefundene Kalk nicht von einer Anhaftung an dem Gewebe herrührt *), wohl aber von einer Verbindung mit der Thonerde und dem Farbstoffe.

Ebenso bewies die Analyse der auf Eisenoxyd ausgefärbten Stücke, dass der Kalk sich während des Färbens in kalkhaltigem Krapp mit der Beize und dem Farbstoff verbände.

Da sich gerade jetzt die Gelegenheit darbietet, der Gesellschaft Mittheilungen über den Krapp zu machen, so möge es uns hier erlaubt sein, den Bemerkungen zu entgegnen, die Herr Robiquet über meine letzte Abhandlung, die ebenfalls diese wichtige Wurzel zum Gegenstande hatte, gemacht hat.

Der erste Punct, zu dem er kommt, ist der der Cultur, und Herr Robiquet bemerkt da, dass meine Ansichten über diesen Gegenstand „eine grosse Störung in der Industrie derjeni-

*) Diese Anhaftung der Kreide auf dem Gewebe ist so stark, dass sie für einen Augenblick die Ansicht, die wir in Folge unserer ersten Resultate über die Verbindung des Kalks mit der Thonerde und dem Farbstoff aufgestellt hatten, wankend machte; denn ein Stück weisser Calicot, das wie I und L mit Kreidewasser behandelt, darauf durch mechanische Mittel wohl gereinigt und eine Zeit lang in destillirtem Wasser ausgespühlt worden war, gab bei der Einäscherung, ohne dass es jedoch vorher durch, mit Essigsäure angesäuertes Wasser gezogen worden war, Asche, welche beinahe eben so viel Kalk enthielt, als die Proben, die bei Zusatz von Kreide mit Krapp gefärbt worden waren.

gen Departements hervorbringen könnten, die in der Anbauung und dem Verkauf des Krapps ihre hauptsächlichste Quelle des Wohlstandes hätten."

Aber wir fragen, wie können Untersuchungen, die nur darauf abzwecken, eine chemische Verschiedenheit der verschiedenen Krapparten kennen zu lernen, dem Ackerbau und der Industrie eines Landes so nachtheilig sein, wenn sie ausserdem weiter nichts enthalten, als einige Erläuterungen über die von Haussmann vor vierzig Jahren beobachteten und öffentlich bekannt gemachten Thatsachen, Thatsachen, die die Möglichkeit vorher sehen liessen, den Anbau dieser wichtigen Wurzel zu vermehren, oder wenigstens zu verbessern, was auch unsre nur erst angestellten Versuche bestätigen. Wir begreifen auch nicht den Nachtheil, der daraus für Frankreich entstehen sollte, und den dieser Gelehrte zu fürchten scheint, wenn der Anbau des Krapps allgemeiner verbreitet würde, und die Champagne z. B. ihre ausgedehnten und zum Theil bis jetzt noch unbebauten kalkreichen Landstriche auf diese Art zu benutzen anfinge, um ein ländliches, so gesuchtes und nöthiges Erzeugniss in den Handel zu liefern, dessen Preis schon mehr als ein Mal durch ungünstige Witterung oder speculative Köpfe bis über das Doppelte seines gewöhnlichen Werthes gesteigert worden ist. *) Ueberdiess ist die Ausfuhr unsres Krapps so beträchtlich, dass man bei erweitertem Anbau desselben nur grossen Vortheil davon haben könnte, und da es sich um ein Product handelt, wovon das Departement des Oberrheins allein jährlich beinahe für drei Millionen Franken verbraucht, so scheinen mir die Besorgnisse, die meine Untersuchungen über diese Wurzel bei diesem Gelehrten erregt haben, wenig gegründet.

In einer Abhandlung, die Herr Kuhlmann in den Annales de Ch. et de Ph. T. 54 bekannt machte, sagt derselbe: „Man sieht mit Bedauern, dass die zahlreichen über die Farbe-

*) Die landwirthschaftliche Gesellschaft des Aube-Departements liess in Folge dieser Untersuchungen, die Herr Robiquet so streng kritisirt, in ihrem Bulletin No. 53. pag. 1., einen Aufruf an alle Landwirthe dieses Departements ergehen, um sie zu veranlassen, den Anbau der Krappwurzel einzuführen. Zu gleicher Zeit beauftragte diese Gesellschaft drei ihrer Mitglieder, noch in demselben Jahre die ersten Versuche über den Anbau in kalkhaltigem Erdreich damit zu beginnen.

Producte angestellten Untersuchungen, wenn sie auch schätzbare analytische Thatsachen über diese Substanzen lieferten, doch nur wenige Abänderungen in den Färbereioperationen hervorgebracht haben, und dass die Resultate dieser Untersuchungen, wie merkwürdige Thatsachen in den wissenschaftlichen Abhandlungen geblieben sind, und ihr Einfluss auf die Praxis nur sehr unbedeutend ist.

Herr Robiquet sagt, um auf diese Bemerkung des Herrn Kuhlmann zu antworten, dass die Art dieser Verbesserungen durchaus von dem guten Willen der Fabricanten abhänge, und kann sich bei dieser Gelegenheit nicht enthalten, der Art von Halsstarrigkeit Erwähnung zu thun, die man habe, in dem Krapp zum Beispiel nicht die Existenz des von Herrn Colin und ihm entdeckten Purpurin und Alizarin annehmen zu wollen. Später setzt er hinzu, es gehe aus dieser Art von Streit hervor, dass man auf einem Rückschritt begriffen sei.

Geben wir für einen Augenblick Herrn Robiquet zu, dass er Recht gehabt hat, den Fabricanten überhaupt solche Vorwürfe zu machen, und nehmen wir mit einem gleichen Zutrauen die Existenz des Purpurins und Alizarins in dem Krapp an, verwerfen wir ferner in Folge der Eigenschaften, die diese Substanzen besitzen, den Einfluss des Kalkes, der Kreide und der kalkhaltigen Wasser, welche in seinem Laboratorium jede Färbung unmöglich gemacht haben, und bringen wir nun als Fabricanten, die es sich angelegen sein lassen, alle Entdeckungen zu prüfen, die die Industrie zu vervollkommnen scheinen, diejenigen in Anwendung, welche man den Arbeiten des Herrn Robiquet verdankt, so wird dieser Gelehrte zuerst mit uns eingestehen, dass weder sein Purpurin noch sein Alizarin den Krapp ersetzen können. Denn die erstere dieser Substanzen giebt uns bei ihrer Anwendung Resultate, die in keinem Vergleich mit denen vom Krapp stehen, da selbst ein Zusatz von Kreide sie nicht dauerhaft machen kann, und auch die Mittel, wodurch man das Alizarin extrahirt, nicht gestatten, dass diese Substanz einen Platz unter den Manufacturproducten einnehme. Demnach bleibt uns also nichts als seine schwefelsaure Kohle, und seine Krappblume *(fleur de garance)* übrig, die wir anwenden werden, jedoch mit der Vorsicht, blos reines Wasser dazu zu nehmen. Die Farben

werden beim Herausnehmen aus der Farbeflotte sehr gesättigt, und nur wenig in den Grund eingeschlagen sein; wollen wir aber diese Farben aviviren, so werden wir finden, dass sie die gebräuchlichen Avivir-Methoden nicht vertragen, und zum Theil bei dieser Operation verschwinden werden. Dann ist indessen ein geringer Zusatz eines Kalksalzes zur Farbeflotte hinreichend, sehr dauerhafte Farben zu erhalten; freilich mit einem ziemlich beträchtlichen Verlust an Farbstoff.

Hr. Lagier, Associé des Hrn. Robiquet, will von Neuem ihr Extract in den Handel liefern, das Resultat achtjähriger Forschungen, welches nur in der Türkischroth-Färberei mit schwachen Avivagen, die etwas abgeändert sind, angewendet werden soll, weil die Farben die gewöhnlichen Avivir-Methoden nicht vertragen würden. Dieselbe Substanz, die nach ihrem eigenen Eingeständniss nicht geeignet ist, zur Färbung weisser Gründe zu dienen, weil die erhaltenen Farben das Aviviren nicht vertragen können, giebt im Gegentheil sehr dauerhafte Farben, sobald etwas Kreide zugesetzt wird.

Wir sehen also, dass es für Herrn Robiquet von grösserem Vortheile gewesen wäre, wenn seine Entdeckungen bei den Manufacturisten hätten angewendet werden können, weil dann jenes Etablissement, welches er 1832 in einem Briefe an Gay-Lussac so pomphaft angekündigt hatte, nicht zu den nämlichen Verbesserrungsversuchen, wie vor seinem Entstehen herabgesunken sien würde. Doch folgen wir wieder Herrn Robiquet in seiner Kritik, er sagt: „je reiner der Farbstoff ist, um so schwieriger werde es auch, in gewöhnlichem Wasser zu färben, und statt beim Färben seine Zuflucht zur Kreide zu nehmen, müsste man gegentheils immer mehr die kalkhaltigen Wasser vermeiden, und diess in dem Grade, dass man mit Alizarin selbst nur in reinem Wasser färben könne."

Unsere Erfahrungen haben unter keinen Umständen noch die Eigenschaften bestätigt, die dieser Chemiker gern dem Farbstoff des Krapps ertheilen will. Und wir haben schon gesagt, dass der Extract, oder die Krapp-Blume der Hrn. Lagier und Robiquet nur bei Zusatz von Kreide dauerhafte Farben hervorbringe. Dasselbe ist der Fall mit dem Krapp-Extract des Herrn Persoz, nach seiner Methode dargestellt, die mit der Extraction aller Farbstoffe übereinstimmt.

Der Extract aus Elsasser Krapp, wovon Hr. Ritzinger aus Barr eine Probe an die Societé industrielle geschickt hatte, wirkte zwanzig Mal stärker, als ihr gleiches Gewicht Krapp, und gab nach dem Aviviren matte Farben, während das nämliche Product beim Zusatz seines gleichen Gewichts an kohlensaurem Kalk, eine funfzig Mal grössere Wirkung hatte, als gepülverter Krapp, und Farben gab, die eben so schön und dauerhaft, als die vom besten Avignoner Krapp waren.

Das Purpurin bietet beim Färben keine Schwierigkeit dar, wenn man sein gleiches Gewicht an Kreide hinzusetzt, aber es werden durch diesen Zusatz keine beim Aviviren dauerhafter ausfallende Farben erreicht.

Nehmen wir endlich sublimirtes Alizarin selbst, nach Hr. Robiquèt der reinste Stoff, und setzen hierzu das gleiche Gewicht seines schlimmsten Feindes, so werden wir eine Färbung erhalten, die ein wenig dunkler oder besser ist, als die ohne diesen Zusatz hervorgebrachte. Um der Wahrheit die Ehre anzuthun, müssen wir anführen, dass alle Mal, wo wir mit Alizarin färbten, diess blos mit destillirtem Wasser geschah, und die erhaltenen Nüancen dann ebenso dauerhaft, als mit Avignoner Krapp ausfielen; wir fügen aber auch hinzu, dass dieses Alizarin ein unendlich schwächeres färbendes Vermögen hatte, als einige andere derartige Producte, wie z. B. der mittelst Essigsäure erhaltene Krapp-Extract des Herrn Dandrillon, welcher ein fast doppelt so grosses färbendes Vermögen als das Alizarin besitzt. Dieser, so wie einige andere Umstände, über die hier nicht der Ort zu Discussionen ist, und die wir bei einer andern Gelegenheit einmal mit zur Sprache bringen werden, könnten wohl einige Zweifel über die Natur des Alizarins und Pupurins entstehen lassen, so bald sie als selbstständige Körper betrachtet werden.

Gleichviel übrigens für den Augenblick, ob das Alizarin und Purpurin im Krapp existiren oder nicht, — das Wesentliche für die Fabricanten ist, zu praktischen Resultaten zu gelangen, und die Erfahrung zeigt, dass, wenn man mit Elsasser Krapp und destillirtem Wasser färbt, die dabei erhaltenen Farben wenig, oder gar keine Dauer haben, während, wenn man mit der nämlichen Quantität dieses Krapps und destillirtem Wasser färbt, welches mit Kreide versetzt ist, man Farben

erhält, die nichts zu wünschen übrig lassen. Diese Menge Kreide, welche dem Elsasser Krapp zugesetzt wird, und nöthig ist, um ihm die Eigenschaften des Avignoner zu geben, ist viel grösser, als die Menge, die sich natürlich in dieser letzten Sorte findet. Hr. Robiquet, welcher darüber eine Bemerkung macht, würde unsrer Meinung nach auch die haben machen können, dass die Umstände dabei nicht dieselben sind, und dass dabei viel mehr durchgesiebte Kreide von Seiten des Fabricanten nöthig ist, als wenn wir sie in einen eben so innigen Contact, und so grosser Zertheilung wie in der Natur darstellen könnten. Ferner habe ich in einer meiner ersten Abhandlungen gezeigt, dass die freie Säure im Elsasser Krapp eine grosse Menge Kreide sättigt, welche keinen Einfluss auf die Dauerhaftigkeit hat, und dass man sie nur vergleichungsweise mit der, welche der Avignoner Krapp enhält, in Anschlag bringen kann.

Um die Wirkung der Kreide beim Färben zu erklären, bemerkt Hr. Robiquet: „dass, wenn man mit Elsasser Krapp ohne Kreide färbt, die freie Säure nicht gesättigt wird, und dann blos das Purpurin fähig ist, sich mit der Beize zu verbinden, während das Alizarin in der Färbeflotte bleibt, weil nach diesem Gelehrten, blos das erstere in sauren Flüssigkeiten auflöslich ist. Das Gegentheil, setzt er hinzu, finde mit Avignoner Krapp Statt, welcher Kreide enthält, oder mit solchem Elsasser Krapp, dessen Säure man mit Kreide neutralisirt hat, wobei das aufgelöste Alizarin sich gänzlich mit der Beize verbinde."

Um diese Behauptung zu prüfen, nahmen wir gleiche Mengen Elsasser und Avignoner Krapp, und färbten damit in destillirtem Wasser gleich grosse Stücken gebeizten Zeuges. Nach Beendigung der Färbung behandelten wir die Rückstände mit Alkohol, um das Alizarin, welches der Elsasser Krapp noch enthalten sollte, wegzunehmen, und zu sehen, ob es bei dem Elsasser Krapp zurückbliebe. Hierbei fanden wir, dass die beiden Arten Krapp dieselbe Menge Extract gaben, und dass überdiess, wenn dieselben unter den von Hr. Robiquet angegebenen Umständen erhitzt wurden, wir keine Spur von Alizarin erhielten.

In dieser neuen Theorie finden wir ferner einen sonder-

baren Widerspruch in den Eigenschaften, die Hr. Robiquet seinem Alizarin giebt. Es soll nämlich jetzt nach ihm die Säure des Elsasser Krapps die Auflösung des Alizarins in dem beim Färben zugesetzten Wasser verhindern, während doch im Jahr 1827 dieser Chemiker das Alizarin aus einem ersten wässrigen Aufguss desselben Elsasser Krapps erhielt, — aus einem Aufguss, der ohne Zweifel damals eben so sauer war, als er es heut zu Tage noch ist. Dann fragen wir doch, warum, wenn man Elsasser und Avignoner Krapp mit Alkohol von 25° Cartier behandelt, diese theilweise abgedampften und dann mit destillirtem Wasser verdünnten Infusionen nur sehr wenig dauerhafte und matte Farben hervorbringen, wenn man gebeiztes Zeug damit färbt, und auch der Unterschied der durch diese beiden Krapparten hervorgebrachten Farben nur sehr unbedeutend ist; da doch hier der Auflösung des Alizarins nichts im Wege steht. Noch mehr, man erhält keinen Unterschied in der Intensität der Farben durch Elsasser Krapp, es mag nun Kreide zugesetzt worden sein, oder nicht, während doch nach der Theorie des Hrn. Robiquet, wenn dieser Zusatz die Auflösung und Festhaftung des Alizarins und zu gleicher Zeit auch die des Purpurins begünstigte, die Verbindung dieser beiden Substanzen mit der Beize dunklere Nüancen geben müsste, als wenn das Purpurin allein auf dem Zeuge festgeblieben wäre.

Behandelt man ferner Elsasser Krapp, der von Natur dauerhaft färbt, mit einer Säure, so zieht diese die Kreide aus, so wie die in der Kälte löslichen Substanzen, und vielleicht auch ein wenig Purpurin, weil diess in Säuren löslich sein soll; aber das ganze Alizarin soll in dem holzigen Rückstand bleiben. Süsst man indessen diesen mit Säure behandelten Krapp sorgfältig aus, und setzt diess so lange fort, bis das durchlaufende Wasser ganz neutral ist, so erhält man beim nachherigen Färben mit destillirtem Wasser Farben, die das Aviviren nicht vertragen, während man im Gegentheil, wenn man auf die nämliche Weise verfährt, nur mit der Vorsicht, die ausgezogene Kreide zu ersetzen, und sie selbst in geringem Uebermaase hinzuzufügen, überrascht wird, Farben zu erhalten, die vollkommen dauerhaft und schön sind.

Endlich stellen wir dieser Theorie des Hrn. Robiquet

unsere im Anfange dieser Abhandlung angeführten Erfahrungen entgegen, welche beweisen, dass die nützliche Wirkung der Kreide darin besteht, eine dreifache Verbindung des Kalkes mit der Thonerde und dem Farbestoff auf dem Zeuge zu bilden.*)

Bevor wir Hrn. Robiquet zugeben, dass der Kalk eine freie Säure sättigt, oder letztere während des Krappens frei werde, hätte er uns lieber diese wichtige Säure kennen lernen sollen, oder wenigstens die Substanz, die sie frei machen kann, um Gewissheit zu erlangen, ob die Sache sich wirklich so verhält, wie er es (nachdem er vorher eine Erklärung des Krappens hat geben wollen) angiebt.

Diess, — man bemerke wohl, — ist keine Theorie, die man einer andern substituiren will; was ich die Ehre habe anzuführen, ist das Resultat sorgfältiger Untersuchungen, die in Gegenwart mehrerer Mitglieder der Akademie selbst angestellt wurden. Es ist merkwürdig, dass die in meiner ersten Abhandlung angeführten vielen Thatsachen Herrn Robiquet nicht haben überzeugen können, dass die Eigenthümlichkeit des kohlensauren Kalkes die Farben dauerhaft zu machen, nicht von einer Neutralisation herrühren könne.

Jetzt wird es uns wohl ohne Zweifel erlaubt sein, Hrn. Robiquet zu fragen, warum der Kalk, der neutrale phosphorsaure Kalk, die kohlensaure Magnesia, das Bleioxydhydrat, das Zinkoxyd, das Manganoxydul u. s. w., wie ich sie alle in meiner ersten Abhandlung angeführt habe, eben so gut als die Kreide den Farbstoff des Krapps festmachen, und warum andere Oxyde und Salze, die nicht weniger starke Basen sind, diese Eigenschaft nicht besitzen? Zu diesen letzteren gehören das Kali und Natron, so wie die kohlensauren Salze davon, der

*) Der kurz vorher erwähnte Versuch, ohne Zusatz von Kreide mit Alizarin dauerhaft zu färben, zeigt, dass dieses Salz zur Hervorbringung von ächten Farben nicht immer unumgänglich nöthig ist. Obgleich diess so ist, so ist es doch auch nicht weniger wahr, dass, wenn man unter Zusatz von Kreide färbt, ihr Oxyd sich mit dem gefärbten Lack verbindet, und eben dadurch dauerhafte Farben hervorbringt. Um zu genügenden Erklärungen über diese Thatsachen zu gelangen, haben wir eine neue Reihe von Untersuchungen angefangen.

kohlensaure Baryt, die gelatinöse Thonerde, das Kupfer-, Nickel- und Wismuthoxydhydrat u. s. w.

Andrerseits müsste der Elsasser Krapp, wenn er mit reinem Wasser ausgelaugt wird, das die freie Säure mit allen löslichen Principien daraus auszieht, sein Alizarin beim Färben eben so gut wie der Avignoner Krapp an die Beize abgeben; und dessen ungeachtet bringt man mit solchem ausgelaugten Krapp keine andern, als flüchtige Farben hervor, während, wenn man Kreide hinzusetzt, welche doch keine Säure mehr zu sättigen hat, man nach dem Aviviren die dauerhaftesten und lebhaftesten Farben enthält.

Ich führe für diesen Augenblick die, schon in meiner ersten Abhandlung erwähnten Thatsachen deshalb wieder an, um nur Hrn. Robiquet zu veranlassen, in Zukunft die Werke besser zu lesen, von welchen er zur Erläuterung seiner Theorie Anwendung zu machen behauptet. In Folge derselben Nachlässigkeit, bürdet mir dieser Chemiker gerade das Gegentheil von dem auf, was ich habe beweisen wollen; wie, wenn er z. B. sagt, dass, meinen Erfahrungen zu Folge: „es sehr schwierig wäre, der Kreide Kalk, oder kohlensaures Natron und kohlensaures Kali zu substituiren" u. s. w. Wollte Hr. Robiquet meine Abhandlung wieder lesen, so würde er finden, dass ich im Gegentheil gesagt habe, das kohlensaure Natron oder der Kali habe nicht die Eigenschaft, die Kreide zu ersetzen, während der Kalk sie bei richtigen Verhältnissen wohl ersetze. Wenn der Kalk mit Vorsicht angewendet werden muss, so kann man diess theilweise seinem geringen Atomgewicht zuschreiben, wie seiner auflösenden Wirkung auf Thonerde, wenn dieselbe sich in einem gewissen Ueberschuss in Bezug auf diese Base vorfindet. Denn in der That, setzt man nur so viel hinzu, als zur Neutralisation der freien Säure des Krapps nöthig ist, so erhält man keine dauerhaften Farben, und wenn man im Gegentheil nur einen geringen Ueberschuss von Kalk anwendet, so löst derselbe die mit dem Zeuge verbundene Thonerde auf und verhindert das Färben.

Hr. Robiquet sagt ferner: „Bei ein wenig Ueberlegung sieht man leicht, dass die Kreide den Vortheil hat, durch Neutralisation der Säure des Krapps die Farben festzumachen, durch ihren Ueberschuss aber keine nachtheiligen Wirkungen hervor-

bringen zu können, weil sie unauflöslich ist.“ Wenn, ungeachtet der irrigen Behauptung dieses Satzes, dieser Chemiker den kohlensauren Kalk für unlöslich hält, so würde er aus der in meiner Abhandlung S. 140 angeführten Untersuchung, ohne noch grosser Ueberlegung zu bedürfen, haben sehen können, dass dieses Salz im geringen Grade löslich ist. Ferner hatte ich gezeigt, dass das klare Kalkwasser, wiewohl es wie ein löslicher Körper wirkt, doch die Kreide ersetzt, während der gänzlich unlösliche kohlensaure Baryt oder das leicht lösliche Kali ohne Wirkung auf die Dauerhaftigkeit der Farben sind. Man kann also weder der Unlöslichkeit, noch Löslichkeit dieser Substanzen eine grössere oder geringere Wirkung zuschreiben.

Hr. Robiquet schreibt der Säure des Elsasser Krapps die Eigenschaft zu, während des Färbens die auf dem Zeuge befestigten Beizen aufzulösen; — ein ganz neuer Umstand für uns, den wir jedoch nie, weder in der Praxis, noch bei den zahlreichen Versuchen, die wir mit diesem Krapp anstellten, bemerkt haben. Wir würden gar nicht anstehen, Hrn. Robiquet zuzugeben, dass das Purpurin der einzige zur Erzeugung schöner Krapp-Lacke taugliche Farbstoff sei, und dass dasselbe in Folge des Verhältnisses, in welchem es in dem Elsasser Krapp angetroffen wird, in diesem Zweige der Fabrication dem Avignoner Krapp vorgezogen werden müsse, da letzterer viel Alizarin enthält, welches nach diesem Chemiker nur schlechte Lacke giebt, und dass endlich die Dauerhaftigkeit dieser Lacke nur von dem beim Färben angewendeten Oele herrühre, wenn nicht ausgezeichnete Fabricanten, die Herrn Schweighäuser von Strassburg und J. Zuber von Rixheim, welche täglich derartige Fabricate, die nichts mehr zu wünschen übrig lassen, fertigen, — erklärten: dass sie mit diesen beiden Krapparten schöne Lacke von ganz gleicher Beschaffenheit und Menge erhielten, welche beide eine grosse Dauerhaftigkeit besitzen, ohne dass man die geringste Menge Oel dabei anwendete, dessen Einfluss man also hierbei keine Wirkung zuschreiben kann.

Hr. Robiquet findet ferner: „dass noch eine wichtige Frage zu lösen bleibe,“ und fragt, „ob es wirklich wahr ist, dass ein guter Elsasser Krapp, welchem man die nöthige Menge

Kreide zugesetzt hat, dem besten Avignoner Krapp gleich zu setzen sei.“ Unsrer Meinung nach würde wohl vor Lösung einer solchen Frage sich dieser Chemiker nur einmal die Mühe haben nehmen können, einen so einfachen und für einen Gelehrten, dem wir schon so schöne Entdeckungen über diese Wurzel verdanken, so leichten Versuch zu wiederholen; denn dann würde er zu seinem grossen Erstaunen gefunden haben, dass man mit der einen Sorte sowohl, als mit der andern die prächtigsten Farben hervorbringen kann, ohne dass ein Unterschied zwischen ihnen Statt findet.

Ueberdiess bemerken wir Hrn. Robiquet, dass kaum vor fünf und zwanzig Jahren, wo der Avignoner Krapp noch nicht angewendet wurde, man sich in unserem Departement beinahe ausschliesslich des Elsasser Krapps bediente, und mit demselben damals, Dank der Entdeckung von Haussmann, eben so schöne und dauerhafte Farben hervorbrachte, als die sind, welche man später mit Avignoner Krapp erhielt. Und wenn man jetzt grösstentheils die Anwendung des Elsasser Krapps aufgegeben hat, so muss man es vielmehr der Verschiedenheit im Preise zuschreiben; denn der Elsasser Krapp ist im Allgemeinen viel theurer, weil sein Anbau, vergleichungsweise mit dem des Comtât, ziemlich beschränkt ist, und dann der Elsasser Krapp bei gewissen Indienne-Fabricanten angewendet wird, wo der kalkhaltige Avignoner Krapp nicht dieselben Resultate geben würde.

Nachdem Hr. Robiquet seine Theorie über das Färben entwickelt, und die Wirkung der Kreide bestimmt hat, kann er sich nicht enthalten, noch dem Magnesiasalze, welches der Krapp enthalten soll, einen ungünstigen Einfluss zuzuschreiben, der jedoch durch den Zusatz von Kreide wieder aufgehoben würde.

Ich kann ihm auch hier nur die nämlichen Thatsachen entgegenstellen, welche ich schon gegen die Theorie des Hrn. Bartholdi angeführt habe, die aber Hrn. Robiquet entgangen zu sein scheinen. Unsere Krapparten enthalten nur Spuren von Magnesia, und als ich überdiess den Versuch machte, bei dem Färben mit Avignoner Krapp $\frac{1}{12}$ seines Gewichts schwefelsaure Magnesia hinzu zu setzen, erhielt ich eben so intensive und dauerhafte Farben, als wenn dieses Salz

gar nicht angewendet worden wäre. Endlich hatte ich auch die Beobachtung gemacht, dass die kohlensaure Magnesia selbst die Kreide ersetzen kann, und mit dem Elsasser Krapp eben so schöne Nüancen giebt. Die Anwesenheit der Magnesia in dem Krapp kann also nicht so schädlich sein, wie es Herr Robiquet denkt.

Ich kann diese Beobachtungen nicht schliessen, ohne noch einmal zu wiederholen, was ich schon in meiner ersten Abhandlung gesagt habe: dass kein dauerhaftes Türkischroth mit Elsasser Krapp ohne Zusatz von Kreide hervorgebracht werden kann, und dass ferner die Meinung des Herrn Robiquet, nach welchem das Oel das Purpurin auf dem Zeuge festmacht, ganz grundlos ist, weil, wie beim gewöhnlichen Färben, es auch beim Türkischrothfärben die Kreide ist, welche die Dauerhaftigkeit des Farbstoffs bedingt.

II.

Untersuchung einer neuen gummiartigen von den Herrn Ch. Lefebvre Chabat et. C. zu Paris „Leiocom" genannten Substanz,

von

Eduard Schwarz.

(Bulletin de la Societé Industrielle de Muhlhausen. No. 40.)

Es ist dem Comité de chimie eine gummiartige Substanz zur Prüfung vorgelegt worden, über deren Anwendung und Vortheile Herr Johann Gerber Sohn, vormaliger Agent unsrer Gesellschaft, in der letzten monatlichen Sitzung schon einige Notizen mitgetheilt hat. In Folge derselben beauftragte mich die Gesellschaft, mit dieser Substanz die nöthigen Versuche anzustellen, um die von Herrn Gerber angegebenen Eigenschaften dieser Substanz zu prüfen, und ich will jetzt die in Bezug darauf erhaltenen Resultate mittheilen.

Beim blossen Ansehen und vorzüglich beim Anfühlen erkannte ich alsbald, dass diese Substanz, die unter dem Namen Stärkegummi in den Handel gebracht wird, geröstetes Kartoffelmehl war, und später bewiesen ihre chemischen Eigenschaf-

ten, dass ich mich in meiner Vermuthung nicht getäuscht hatte.

Nachdem ich hierüber Gewissheit hatte, musste ich noch die Eigenschaften dieser gerösteten oder ungerösteten Art von Stärke mit denen des Senegalgummi nicht blos, sondern auch vorzüglich mit denen der Weizenstärke vergleichen, mit welcher sie augenscheinlich mehr Analogie, als mit dem Gummi hat. Dabei machte ich bald die Bemerkung, wie irrig die Meinung ist, dass jede Pflanzensubstanz, die die Eigenschaft hat, mit Wasser ein dickes und klebriges Liquidum zu geben, aus diesem Grunde auch in der Wollen-, Seiden- und Baumwollendruckerei zum Verdicken der Farben angewendet werden könne; aber man würde beinahe noch mehr irren, wenn man glauben wollte, ein Gummi könne dadurch, dass seine Auflösung das nämliche Ansehen wie eine andere habe, auch diess in allen den Fällen, wo es als Verdickungsmittel dient, ersetzen. Diese beiden Behauptungen fordern eine Erklärung.

Zum Verdicken der Farben, mit denen man auf Wolle, Seide oder Baumwolle drucken will, werden drei Arten von Substanzen angewendet, die, hätten sie selbst ganz gleiche chemische Eigenschaften, doch immer eine verschiedene Anwendung haben würden, weil sie den Flüssigkeiten, worin man sie auflöst, eine ganz verschiedene Consistenz geben; diese Substanzen sind:

1) natürliche Stärke,
2) arabisches Gummi,
3) Traganthgummi.

Das Satzmehl oder die Stärke kann als der Repräsentant aller solcher Verdickungsmittel angesehen werden, die eine Kleisterconsistenz haben; ihre Anwendung ist beinahe bei allen feinen Handdruckereien unerlässlich.

Das arabische Gummi, der Prototyp der Gummiarten, giebt klebrige, aber fliessende Auflösungen, und eignet sich vorzüglich zum Druck aller Arten von Gründen.

Das Traganthgummi endlich, welches immer als der Prototyp der Pflanzenschleime angeführt wird, giebt eine Consistenz, die zwischen den beiden Vorhergehenden mitten inne steht, und findet nur in solchen Fällen Anwendung, wo die

chemischen Eigenschaften der Stärke oder des Senegalgummis ihrer Anwendung entgegenstehen.

Denn in der That giebt es verschiedene Arten Stärke, welche mit Wasser gekocht einen dem Weizenstärkekleister ganz ähnlichen Kleister geben, und doch hat man bis jetzt die grössten Hindernisse bei ihrer Anwendung in der Druckerei gefunden. Selbst die Auflösungen des Gummi vom Kirschbaum oder andern einheimischen Bäumen, sind dem Ansehen nach ganz und gar dem Senegalgummi ähnlich, und dessen ungeachtet kann man davon keine Anwendung zur Verdickung unsrer Beizen und Farben machen. Welche Arten von Pflanzenschleimen giebt es endlich nicht im Pflanzenreich, und doch ist bis jetzt das Traganthgummi nur das einzige, welches zur Verdickung einer gewissen Menge Farben gebraucht werden kann.

Aber ohne weiter nachzusuchen, giebt uns schon die in Wasser aufgelöste geröstete Kartoffelstärke noch das treffendste Beispiel einer vollkommnen Uebereinstimmung mit dem arabischen Gummi, und doch durchaus unähnlichen Verhaltens, ganz so, wie diess bei dem grössten Theile der in unsern Laboratorien angewendeten Salze der Fall ist; selbst das Traganthgummi giebt, wenn man es einige Stunden lang mit Wasser kochen, und darauf durch ein feines Sieb gehen lässt, um alle schleimige Fasern davon zu trennen, endlich eine Auflösung, die in Allem der Auflösung des arabischen Gummis ähnlich ist, nur nicht in ihren chemischen Eigenschaften. Um die chemischen Reactionen, auf welche man beim Verdicken der Farben oder Beizen Acht haben muss, in der Kürze anzugeben, und um zu gleicher Zeit die Vergleichung zwischen den verschiedenen Verdickungsmitteln in Bezug auf ihre diesen Gegenstand betreffenden Eigenschaften zu erleichtern, habe ich nachstehende kleine Tabelle beigefügt:

Die verschiedenen Gummiarten werden in der Kälte behandelt mit:	Weisse Stärke	Geröstete Stärke	Arabisches Gummi	Traganth-Gummi.
Zinnsaurem Kali	Mit d. Länge der Zeit ein Coagulum	Augenbl. ein Coagulum	Coagulum	Keine Wirkung
Thonsaurem Kali	K. Wirkung	K. Wirkung	Coagulum	Id.
Essigs. Thonerde	Id.	Id.	K. Wirk.	Id.
Essigs. Eisenoxyd.	Id.	Id.	Id.	Id.
Zinnchlorid	Id.	Id.	Coagulum	Id.
Schwefels. Eisenoxyd.	Id.	Id.	Id.	Coagulum
Gallussaurem Eisen	Id.	Id.	Coagulum m. d. Länge d. Zeit	Keine Wirkung

Aus den gleichen Eigenschaften der gerösteten und der weissen Stärke sieht man, dass letztere beim Rösten ihre chemische Natur nicht verändert, und wegen des Uebelstandes, den das Senegalgummi hat, mit den in unsren Laboratorien am häufigsten angewendeten Salzen zu coaguliren, wird man schliessen, dass die geröstete Stärke, welche diese Erscheinung nicht zeigt, in vielen Fällen das erwähnte Gummi vortheilhaft ersetzen könne. Diess wird auch wirklich bisweilen angewendet, vorzüglich aus ökonomischen Rücksichten, indessen doch auch nicht so häufig, als man es erwarten könnte. Die geröstete Stärke findet ihre häufigste Anwendung zum Verdicken der Beizen für echte Farben, welche mit der Hand gedruckt werden (Gelb ausgenommen, weil diess durch die in der gummiartigen Substanz enthaltenen Kohletheilchen ein wenig matt gemacht wird); aber gewisse Zusammensetzungen müssen durchaus ohne geröstete Stärke aufgedruckt werden, theils in Folge der Unreinigkeiten, welche dieselbe enthält, theils weil sie einen schädlichen Effect hervorbringt, wovon der Grund noch nicht genügend hat angegeben werden können.

Auch ist das geröstete Stärkemehl zum Verdicken mehrerer Reservagen und Aetzbeizen anstatt des arabischen Gummis angewendet worden; gleichfalls bedient man sich derselben

PAGA

WA

GES

AVY

zum Verdicken einiger Applicationsfarben, die auf Wolle, Seide, und Baumwolle gedruckt werden sollen, aber eine grosse Menge derselben erlauben die Anwendung dieser Substanz nicht, theils in Folge der schmuzigen Färbung, die sie ihnen giebt, theils in Folge der Veränderung der Farbennüancen, die sie durch ihre chemischen Eigenschaften hervorbringt; so färbt sie z. B. die Rosa-Nüancen etwas gelb, macht das Indiggrün olivenfarben u. s. w.

Es fragt sich, ob die geröstete Kartoffelstärke (Gummistärke), die man zur Prüfung vorgelegt hat, nicht frei von einer grossen Menge der oben erwähnten Uebelstände ist, weil sie viel reiner als geröstete Stärke ist, und selbst mit Wasser Auflösungen giebt, die so durchsichtig wie die vom Senegalgummi sind. Diess ist eigentlich die Sache, die ich untersuchen sollte, doch bevor ich darauf komme, denke ich, es wird nicht am unrechten Orte sein, etwas über die verschiedene Natur dieser beiden Stärkesorten, wie über die Veränderung, die sie beim Rösten erleiden, zu erwähnen.

Durch die merkwürdigen mikroskopischen Untersuchungen von Raspail über die Stärke, weiss man, dass dieses Pflanzenproduct aus einer Menge kleiner weisser und glänzender Körnchen besteht, deren jedes mit einer in kaltem Wasser unlöslichen Hülle umgeben ist, welche eine zähe, dem arabischen Gummi ähnliche Flüssigkeit einschliesst. Dieser geschickte Beobachter bemerkte ferner, dass diese Hüllen durch Reibung, oder durch die Ausdehnung und das Aufschwellen, das durch warmes Wasser verursacht wird, oder endlich auch noch durch die zerstörende Wirkung einer Säure oder eines Alkalis zersprengt werden können. Dann hat er bewiesen, dass der Unterschied der Weizen- und Kartoffelstärke in folgenden Ursachen seinen Grund habe:

1) Besteht die erstere aus weit kleineren Körnern von egaler Grösse, deren Hüllen aber viel zäher sind. Davon rührt es auch her, dass sie mit Kartoffelstärke verglichen, beim Anfühlen in der That weniger rauh, aber zu gleicher Zeit schwer durch Säuren und Alkalien angreifbar ist, so wie auch, dass sie bei Einwirkung der Wärme weniger leicht aufplatzt.

2) Enthält die Weizenstärke, ungeachtet der Sorgfalt, mit der sie bereitet wurde, immer eine mehr oder weniger grosse

Menge Kleber, während Kartoffelstärke solchen niemals enthält, und es ist zu vermuthen, dass es gerade dieser, den Hülen der kleinen Körner anhängende Kleber ist, welcher verursacht, das sie den nur erst genannten Agentien kräftig widerstehen.

Durch diese Umstände kann man sich die Schwierigkeit erklären, welche bis jetzt die Anwendung der Kartoffelstärke gefunden hat, da sie niemals einen so dauerhaften Kleister, wie die Weizenstärke geben kann; letztere behält ihre Consistenz so lange, wie keine Gährung eintritt, während erstere sich durch Kälte und Ruhe in eine gummiartige Flüssigkeit und einen Niederschlag zersetzt, der grösstentheils aus Hüllen besteht. Und in der That hängt die Consistenz des Kleisters von der Art ab, wie alle diese kleinen Hüllen in der gummiartigen Flüssigkeit suspendirt und innig zusammengehäuft sind; und dass dieser Umstand theilweise von der Anwesenheit des Klebers herrührt, und die Kartoffelstärke keinen enthält, kann man sich durch den Uebelstand erklären, den die Anwendung derselben hat. Diesem kann durch Zusatz eines Zink- oder Kupfersalzes abgeholfen werden, doch ist diess Mittel nicht in allen Fällen anwendbar. Man wird auch leicht begreifen, wie die ungleiche Grösse der Körner der Kartoffelstärke und ihre grössere Zerbrechlichkeit die Röstung dieser Substanz in dem bis jetzt angewendeten und auf folgende Art beschaffenen Apparate verhindert hat. Es besteht derselbe in einer Trommel von Kupfer oder Eisenblech, welche man mehrere Stunden lang über einem Feuer sich umdrehen lässt, dessen Regulirung der wesentlichste Punct der Operation ist. Da die Fugen der Thüre den Wasserdämpfen einen Ausgang geben, ohne Luft von aussen herein zu lassen, so findet eine wahrhafte Verkohlung Statt, und die grosse Kunst des Fabricanten besteht nur darin, blos den Kleber und die gröbsten Theile in Kohle zu verwandeln, dagegen so viel wie möglich die Zersetzung der gummiartigen Substanz zu vermeiden. Zu diesem Behufe muss der Inhalt der Trommel beständig in einem Zustande der grösstmöglichen Vertheilung sein, so wie das Zerreissen der Hüllen gleichmässig geschehen, und vorzüglich, bevor dieses Zerreissen geschieht, ihre Feuchtigkeit vollständig ausgetrieben sein;

denn ohne diese Vorsicht ballt sich die Masse dermaassen zusammen, dass eine gehörige Zertheilung nachher, ungeachtet der Bewegung der Trommel, unmöglich wird. Es ist nun jetzt begreiflich, dass, weil die ungleiche Grösse der Körner der Kartoffelstärke ihr Zerplatzen nicht gleichzeitig erfolgen lässt, und ihre grosse Zerbrechlichkeit überhaupt nicht die vollkommene Austreibung aller Feuchtigkeit vor dem Puncte, wo sie zerspringen, erlaubt, man Schwierigkeiten finden musste, diese Art Stärke in dem eben beschriebenen Apparate zu rösten; auch ist es zu vermuthen, dass das ganze Geheimniss der neuen in Rede stehenden gummiartigen Substanz in einem abgeänderten Röstungsverfahren besteht. Doch beschäftigen wir uns jetzt mit den Eigenschaften dieser Substanz:

1) Sie ist weniger gefärbt, als geröstete Weizenstärke; diess kann man dadurch erklären, dass sie weniger Kleber und verkohlte Hüllen enthält.

2) Es giebt davon verschiedene mehr oder weniger gefärbte Arten; weil wahrscheinlich diese verschiedenen Nüancen eben so vielen Röstungsgraden entsprechen. Und in der That ist die hellste Sorte diejenige, welche in kaltem Wasser den stärksten Bodensatz giebt; weil sie noch eine sehr grosse Menge unzersetzter Stärkekörner enthält; die dunkelste Sorte hingegen löst sich, da sie die grösste Hitze erlitten hat, gänzlich in kaltem Wasser, weil alle Hüllen durch das Rösten zerstört und verkohlt sind.

3) Aus allen meinen Versuchen geht überhaupt hervor, dass das in Rede stehende Stärkegummi ganz dieselben chemischen Eigenschaften, wie die geröstete Weizenstärke besitzt, und wenn sie auch das arabische Gummi als Verdickungsmittel bei einer grossen Anzahl von Tafelfarben in Folge ihrer geringen Färbung ersetzen kann, so kann sie dasselbe doch nicht als Verdickungsmittel bei den meisten echten Farben ersetzen, eben deswegen, weil sie dieselben nicht färbt, was den Druck schwieriger und verwickelter macht. Im Fall eines Mangels an arabischem Gummi, könnte man dieses Mittel anwenden, dass man zu den Compositionen und farblosen durch Stärkegummi verdickten Beizen gewisse gefärbte Abkochungen, sehr fein zertheilte Kohle, oder ähnliche wenig schädliche Substanzen zusetzte; indessen

würden ähnliche Mittel nur dann nöthig werden, wenn dieser neue Artikel den Zeugdruckereien wohlfeiler, als die geröstete Stärke geliefert werden könnte. Obgleich Herr Gerber diesen Vortheil uns nicht versprechen zu können scheint (weil er es nur mit dem arabischen Gummi vergleicht), so hat doch die Meinung Grund für sich, dass später der Fall ein andrer sein, und dass dann diese neue gummiartige Substanz, in Folge ihrer Wohlfeilheit, eine allgemeinere Anwendung finden werde.

Brennmaterialien.

I.

Untersuchung einiger Brennmaterialien.

von

P. Berthier.

(Annales de Chimie et de Physique T. 59.)

Da die Brennmaterialien täglich seltner und theurer werden, seit die Industrie sie in so grosser Menge consumirt, so ist es von Wichtigkeit, mit ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften genau bekannt zu sein, um bei ihrer Anwendung mit Oekonomie verfahren und beurtheilen zu können, ob der hervorgebrachte Wärmeeffect auch dem entspricht, den sie hervorzubringen im Stande sind. Ich will daher in dieser Abhandlung das Resultat der unmittelbaren Analyse einer gewissen Menge Steinkohlen, Braunkohlen, Torfarten, Holz und Holzkohlen, welche man noch nicht einer chemischen Untersuchung unterworfen hat, mittheilen, und zugleich das Heizvermögen der meisten dieser Brennmaterialien mit angeben.

In meinem *Traité des essais par la voie sèche* habe ich (T. I. p. 228) ausführlich die Methode beschrieben, deren ich mich zur Ausmittelung des Heizvermögens der Brennmaterialien bediene. Sie beruht auf einer Annahme, welche alle Thatsachen zu bestätigen scheinen, dass nämlich die Menge der beim Verbrennen entbundenen Wärme, der Menge des absorbirten Sauerstoffs proportional sei, und geht darauf hinaus, diese Quantität Sauerstoff durch die Menge Blei zu bestimmen, welche die verschiedenen Brennmaterialien bei ihrer Verbrennung mit Bleiglätte geben. Man verfährt dabei folgendermaassen: Es wird 1 Gr. des Brennmaterials genommen, und diess so weit wie möglich zerkleinert. Sind es Kohlen, Steinkohlen, oder Caaks, so zerreibt man sie zum feinsten Pulver; ist es

Holz so macht man sich, mittelst einer äusserst feinen Säge, Sägespähne, oder noch besser, man raspelt es mit einer feinen Feile; das so erhaltene Pulver wird mit einer Menge Bleiglätte vermischt, die etwas grösser ist, als die, welche reducirt werden kann, zwanzig Grammen wenigstens, vierzig höchstens, und diese Menge kennt man immer annäherungsweise aus der Beschaffenheit und dem Ansehen des Brennmaterials. Die Mischung wird sorgfältig in einen irdenen Tiegel gebracht, und obendrauf 20 — 30 Grammen reiner Bleiglätte gethan; dabei darf der Tiegel höchstens bis zur Hälfte angefüllt sein; man setzt ihn nun auf einer Unterlage in einen schon erhitzten, und mit gut glühenden Kohlen angefüllten Calcinirofen, thut den Deckel darauf, und steigert nun allmählig die Hitze. Die Masse wird hierbei weich, schäumt und schwillt bisweilen auch auf. Ist die Schmelzung vollständig geschehen, so bedeckt man den Tiegel mit Kohlen, und giebt ein stärkeres Feuer, welches man so lange unterhält, bis die überschüssige Bleiglätte mit der aus dem Tiegel aufgelösten Kieselerde ein Glas bildet; länger jedoch darf dann das Erhitzen nicht fortgesetzt werden, weil man sonst zu riskiren hätte, dass der Tiegel durchlöchert würde. Der wieder kalt gewordene Tiegel wird zerbrochen, und das metallische Blei trennt sich sogleich davon los; denn es haftet nicht mehr an der Schlacke fest, weil sie mit Kieselerde verbunden ist, während reine Bleiglätte nicht allein daran anhaften, sondern auch noch theilweise sich hineinsaugen, und das Gewicht derselben merklich vermehren würde.

Kohle würde mit Bleiglätte, die frei von Mennige ist, ihr vierunddreissigfaches Gewicht, und Wasserstoffgas sein 103,7-faches Gewicht Blei geben. Aus diesen Angaben kann man für jedes Brennmaterial sein Aequivalent an Kohlenstoff oder Wasserstoff in Bezug auf den Wärmeeffect finden. Enthält ein Brennmaterial flüchtige Substanzen, so kennt man die Quantität derselben aus der unmittelbaren Analyse. Sucht man ferner die Menge Blei, welche es mit Bleiglätte giebt, so ist es leicht, die den flüchtigen Substanzen entsprechende Menge Kohlenstoff zu berechnen, und in Folge dessen das Heizvermögen der Substanzen zu erfahren, die sich beim Verkohlen eines Brennmaterials daraus entbinden. Diese Bestimmungen, die man auf

so einfache Weise erhält, gewähren Interesse, und sind geeignet, genau das relative Wärmevermögen der verschiedenen Brennmaterialien, so wie die Art und Weise kennen zu lernen, auf welche sie am zweckmässigsten angewendet werden können.

Um das Wärmevermögen der Brennmaterialien auszudrükken, hat man allgemein eine Einheit angenommen, welche der Menge Wärme entspricht, die nöthig ist, ein dem zu prüfenden Körper gleiches Gewicht Wasser um einen Grad zu erwärmen. Kennt man die Menge Blei, die ein Brennmaterial mit der Bleiglätte giebt, so ist es leicht, sein Wärmevermögen nach solchen Einheiten zu berechnen, weil durch directe Versuche das Gewicht Wasser bekannt ist, dessen Temperatur die Kohle um einen Grad erhöhen kann. Diess Gewicht beträgt nach Herrn Despretz das 7815fache der Kohle, und wenn dieser Körper also mit der Bleiglätte sein 34faches Gewicht Blei giebt, so folgt daraus, dass jeder durch ein Brennmaterial hervorgebrachte Theil Blei 230 Wärmeeinheiten entspricht.

Steinkohlen.

Seit einiger Zeit wendet man bei den Hohöfenprocessen natürliche und nicht verkohlte Steinkohle bald rein, bald noch öfter mit verschiedenen Mengen Coaks vermischt an, und das Resultat davon ist eine bedeutende Kostenersparniss. Man hatte wohl vorausgesehen, dass die wenig bituminösen Steinkohlen, wie die Varietäten sind, welche in dem Departement du Nord, dem Landstriche von Liège, von Rolduc u. s. w., unter dem Namen Kohlenblende bekannt sind, auf diese Art angewendet werden könnten, und hatte auch öfter schon gerathen, den Versuch damit zu machen; aber wie man sehen wird, hat die Erfahrung gezeigt, dass diese Varietäten, wiewohl sie zu diesem Behufe allen andern vorzuziehen sind, doch nicht die einzigen sind, welche man in den Hohöfen ohne sie vorher zu verkohlen, anwenden kann, und dass eine grosse Menge auch sehr bituminöser Steinkohlen mit gleichem Erfolge dazu benutzt werden könne. Die wesentlichsten Bedingungen scheinen dabei zu sein, dass die Steinkohlen keine zu grosse Schmelzung erleiden, nicht zu sehr aufschwellen dürfen, und ihr Heizvermögen beträchtlich sei.

Folgende ist die Zusammensetzung von sechs Arten eng-

lischer Steinkohlen, wie man sie, ohne sie vorher verkohlt zu haben, mit grossem Vortheil in den dortigen Hohöfen anwendet.

	Dowles 1.	Pyne 2.	Clyde 3.	Gipton 4.	Derbyshire Harte 5.	Derbyshire Weiche 6.
Kohle	0,795	0,675	0,605	0,550	0,570	0,515
Asche	0,030	0,025	0,045	0,030	0,030	0,030
Flücht. Substanzen	0,175	0,300	0,350	0,420	0,400	0,455
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000.

1) *Steinkohlen von Dowles.* Die Hohöfen, in denen man sie anwendet, werden mit kalter Luft gespeist. Sie ist von einer schönen, glänzend schwarzen Farbe, nach einer Richtung spaltbar, von ebnem oder muschligem Bruch in den andern Richtungen, ist leicht zerbrechlich, und giebt gepülvert ein reines Schwarz. Sie bäckt beim Verkohlen wenig zusammen und schwillt beinahe gar nicht auf; beim Verbrennen hinterlässt sie 0,03 thonige, vollkommen weisse Asche, woraus hervorgeht, dass sie nur sehr wenig Eisenkies enthält.

Mit Bleiglätte giebt sie 31,8 Blei. Die 0,795 Kohle, welche sie enthält, würden 27,0 Blei hervorbringen, und die 0,175 flüchtigen Substanzen geben demnach 4,8, welche deshalb 0,4 Kohlenstoff entsprechen. Im Ganzen muss diese Steinkohle eben so viel Wärme als 0,935 reiner Kohlenstoff geben, und es ist eine der reichhaltigsten und besten, die man kennt. Sie hat Aehnlichkeit mit den Kohlenblenden von Fresnes, Rolduc u. s. w.

2) *Steinkohle von Pyne.* Sie besitzt eine glänzend schwarze Farbe, bäckt beim Verkohlen zusammen und schwillt auf.

3) *Steinkohle von Clyde* (Schottland). Schwarz, schiefrig, zerreiblich. Bei der Calcination bäckt sie zusammen und schwillt auf; sie enthält beinahe 0,02 Eisenkies, was der Güte des Eisens sehr schaden muss. Die flüchtigen Producte, die sie bei der Destillation giebt, bestehen aus 0,045 Wasser, 0,166 ölartigen Substanzen und 0,139 gasartigen Körpern.

4) *Steinkohle von Gipton* (in Staffordshire). Sie bäckt zusammen, schwillt aber nur sehr wenig auf.

5) und 6) *Steinkohlen von Derbyshire.* Werden im Hohofen von Butterly angewendet, welcher mit warmer Luft gespeist wird.

5) *Harte Steinkohle* (Cherrycoal). Sie ist grauschwarz, blättrig, aus abwechselnden dünnen Schichten, die bald glänzend, bald beinahe matt sind, gebildet, zerreiblich. Ihr Pul-

ver ist schwarz. Bei der Calcination schwellen die Stücke etwas auf, runden sich an den Rändern ab, ohne zu schmelzen und backen nur schwach zusammen. Sie hinterlässt eine vollkommen weisse Asche, was beweiset, dass sie keinen Eisenkies enthält. Mit Bleiglätte giebt sie 27,2 Blei. Die 0,57 Kohle, welche sie enthält, würden 19,3 geben; die 0,40 flüchtige Substanzen bringen also 7,9 hervor, und entsprechen deswegen 0,233 Kohlenstoff.

6) *Weiche Steinkohle* (softcoal). Sie unterscheidet sich von der vorhergehenden nur dadurch, dass sie mehr glänzende Schichten hat. Sie giebt mit Bleiglätte 26,3 Blei, und entspricht folglich 0,755 Kohle. Fünf Steinkohlen von verschiedenen Orten gaben bei der Analyse folgende Resultate:

				Cannel Coal	
	Eschweiler	Mayenne	Schauenburg	Vigan	Glasgow
	1.	2.	3.	4.	5.
Kohle	0,783	0,685	0,766	0,410	0,510
Asche	0,037	0,090	0,024	0,050	0,040
Flücht. Substanzen	0,180	0,225	0,210	0,540	0,450
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000.

1) *Steinkohle von Eschweiler*, bei Aachen. Sie findet sich in einem Sandsteinterrain, ist blättrig, von schön schwarzer Farbe, sehr glänzend und brennt unter starkem Aufschwellen mit einer sehr langen Flamme. Sie giebt mit Bleiglätte 31 Blei, woraus folgt, dass sie 0,90 Kohle entspricht. Die flüchtigen Producte, die bei der Calcination entweichen, bestehen in 0,08 Gas und 0,10 Wasser und Bitumen, was 0,13 Kohle entspricht. Die Asche ist thonig und enthält eine kleine Menge schwefelsauren Kalk.

2) *Steinkohle von Saint-Pierre-la Cour* (Departement de la Mayenne). Sie findet sich mit Sandstein, ist sehr glänzend und rein schwarz; ihr Bruch ist beinahe nach allen Richtungen uneben, und blos hier und da blättrig, und sie ist so zerbrechlich, dass sie schon unter dem Druck der Finger zu einem körnigen Pulver zerfällt. Ihr fein geriebenes Pulver ist von dunkler Chokolatenfarbe. Bei der geringsten Einwirkung von Wärme erweicht sie sich, entbindet dabei ein wenig Wasser, schmilzt dann vollkommen, und giebt gelblich gefärbte Oele, unter sehr starkem Aufschwellen. Sie brennt mit Flamme und Rauch, und verbreitet einen rein bituminösen Geruch.

Sie giebt mit Glätte 27 Blei, und entspricht demnach 0,79 Kohle. Die flüchtigen Producte bestehen in 0,11 Gas, 0,01 Wasser und 0,105 ölartigen Substanzen, die 0,105 Kohle entsprechen. Die Asche ist am gewöhnlichsten weiss, bisweilen jedoch auch roth gefärbt durch Eisenoxyd, was vom Rösten des Eisenkieses herrührt.

3) *Steinkohle von Obernkirchen, bei Bückeburg*, im Schauenburgschen, westlich vom Harz. Das Lager ist 0^m, 60 mächtig, und hat eine Neigung von $4^o - 5^o$. Sie ist zwischen Sandstein gelagert, der an den Berührungspuncten mit dem Brennmaterial eine schiefrige Textur hat. Einige glauben, dass sie der neuern sich in der Nähe befindenden Jura-Formation angehöre, die Mehrzahl der Geologen ist jedoch der Meinung, dass sie mit dem Sandstein zusammenhänge, der den untern Theil des kalkigen Terrains bedeckt.

Diese Steinkohle ist von schöner, glänzend schwarzer Farbe, blättrig, zerreiblich und zerbricht in rhomboëdrische Stücke; ihr Pulver ist schwarz, das sich ein wenig ins Braune zieht, und ihr specifisches Gewicht 1,276 bis 1,290. Wenn man sie calcinirt, so schmilzt sie schnell zu einer teigigen Masse, und hinterlässt eine dichte oder klein-poröse Kohle von schön metallisch-grauem Ansehen. An offner Luft erhitzt, entzündet sie sich schnell, erweicht sich, bäckt zusammen, und giebt eine gelbe, wenig hohe, rauchende Flamme, und stösst einen durchaus nicht bituminösen Geruch aus. Mit Glätte giebt sie 30,9 Blei, woraus folgt, dass sie 0,91 Kohle entspricht, und dass die 0,21 flüchtigen Substanzen 0,144 jenes Brennmaterials entsprechen. Die Asche ist blass röthlich, und besteht aus Thon, gemischt mit einer gewissen Menge Kalk.

Man weiss, dass die Kalkformationen im Allgemeinen nur sehr mittelmässige Steinkohlen liefern; die Steinkohle von Schauenburg jedoch, welche einer ähnlichen Formation angehört, ist bemerkenswerth durch ihre ausgezeichnete Beschaffenheit, und sie ist den besten Arten Steinkohlen, welche man im Sandsteinboden trifft, an die Seite zu stellen. Es werden daraus Coaks gemacht, die man jetzt am Harz mit grossem Vortheil bei allen metallurgischen Operationen anwendet.

4) *Cannel Coal von Vigan* (Lancashire). Sie wird in einem Kohlensandstein ausgebracht, ist derb und hat stets ei-

nen glänzenden muschligen Bruch, der bräunlich schwarz ist. Ihr Pulver ist schwarz und zieht sich auch ein wenig ins Braune. In einer Glasröhre erhitzt, decrepitirt sie schwach, giebt anfangs reines Wasser und nachher Oele, die nach und nach immer dicker werden. Bei der Calcination im verschlossenen Gefässe hinterlässt sie einen Coak, der einen starken metallischen Glanz hat; die einzelnen Stücke erweichen sich, ohne aufzuschwellen, und backen alle zusammen, ohne dass jedoch die Masse eine vollständige Schmelzung erleidet, und im geringsten aufschwillt. Sie entzündet sich sehr leicht, decrepitirt dabei ein wenig, und brennt mit einer langen, stark rauchenden Flamme; die entzündeten Stücke brennen noch lange Zeit fort, nachdem man sie schon vom Heerd weggenommen hat, und hinterlassen eine schwach ziegelroth gefärbte Asche. Mit Glätte erhitzt giebt diese Steinkohle nicht mehr als 23,5 Blei, und sie entspricht folglich nur 0,69 Kohle. Die 0,54 flüchtigen Substanzen, welche sie bei der Destillation entbindet, entsprechen also nur 0,28 dieses Brennmaterials, und man sieht daraus, dass sie sehr sauerstoffreich sind.

5) *Cannel Coal aus der Umgegend von Glasgow* (Schottland). Sie wird in einem Sandsteinterrain ausgebracht, das noch eine grosse Menge andrer Steinkohlenarten liefert. Sie gleicht im Aeussern ganz der von Vigan, und brennt auch auf dieselbe Weise. Bei der Calcination giebt sie einen metallisch-grauen Coak, glänzend von Aussen, grauschwarz aber im Innern. Die Stücken decrepitiren, ohne zu zerspringen, und ihre Gestalt und Volumen zu verändern; aber diejenigen, welche sich unmittelbar berühren, backen zusammen, ohne zu erweichen. Sie giebt mit Glätte 24,9 Blei, und entspricht also 0,733 Kohle, und die flüchtigen Substanzen entsprechen demnach nur 0,223 dieses Brennmaterials. Die Cannel Coal ist eine Steinkohle von ziemlich guter Qualität, sie muss aber zu den magern Steinkohlen gerechnet werden. Von siedendem kaustischem Kali wird sie durchaus nicht angegriffen.

Braunkohlen.

Es wird jetzt unbestritten angenommen, dass die Brennmaterialien, welche von den steinigen Schichten, welche die Erdrinde bilden, überdeckt sind, das Product einer mehr oder we-

niger beträchtlichen Veränderung von Bäumen und Pflanzen verschiedener Art sind. Die Kraft, sei sie nun welche sie immer wolle, die durch ihre chemische Einwirkung so grosse Massen von Vegetabilien in Steinkohlen aller Arten umgewandelt hat, ist, wiewohl im Anfange sehr energisch, nach und nach schwächer geworden, und scheint jetzt ganz Null zu sein. Die Brennmaterialien, welche sich in den intermediären und secundären Terrains finden, sind diejenigen, welche man vorzugsweise Steinkohlen nennt, und die, welche man in dem tertiären Terrain antrifft, werden Braunkohlen oder Cignite genannt, weil man im Allgemeinen an ihnen noch die Textur des Holzes erkennen kann. Aber die Behauptung ist sehr richtig, dass alle die tertiären Brennmaterialien nicht holzig sind, und dass man nicht selten in der Kreideformation und selbst den früheren Formationen Braunkohlen antrifft. Man wird ein Beispiel davon in dem Folgenden sehen, wo die Zusammensetzung einer gewissen Menge Braunkohlen angegeben ist.

	Val-Pineau	Gardanne	Fuveau	Saint Martin de Vaud	Koepfnach	Ellbogen
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Kohle	0,365	0,418	0,360	0,450	0,410	0,240
Asche	0,065	0,152	0,110	0,110	0,120	0,067
Flücht. Subst.	0,570	0,430	0,530	0,440	0,470	0,693
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000.

1) *Braunkohle von Val-Pineau (Sarthe)*, zwischen Alençon und Mamers. Sie findet sich in dem untern Roggenstein, ist derb, hat einen glatten und glänzenden Bruch, der schwarz und hier und da bräunlich ist; man erkennt daran noch die Textur des Holzes. Sie brennt mit Flamme, ohne sich zu erweichen und die Gestalt zu verändern. Bei der Destillation giebt sie 0,18 saures Wasser, viel gelbes sehr flüchtiges Oel, nur eine sehr unbedeutende Menge braunen Theer, und 0,156 gasförmige Producte. Wird sie verbrannt, so hinterlässt sie eine beinahe weisse Asche, die rein thonig ist. Mit Bleiglätte giebt sie 19,25 Blei und entspricht folglich 0,57 Kohle, woraus folgt, dass die flüchtigen Substanzen nur 0,205 dieses Brennmaterials entsprechen; man bemerkt auch, dass sie viel Wasser enthält. Es giebt, wie man weiter unten sehen wird, Braunkohlen, welche sich in grosser Menge in Ammoniak und Kali auflösen, aber die Braunkohle von Val-Pineau wird nicht merklich von diesen Alkalien angegriffen.

2) *Braunkohle von Gardanne*, bei Aix (Dep. der Rhone-Mündungen). Sie findet sich in einem Terrain von tertiärem Süsswasserkalk, ist schiefrig oder blättrig, glänzend schwarz, von muscheligem oder ebnem Bruch und ziemlich hart, und enthält ausser Thon noch ungefähr 0,044 Eisenkies; auch hinterlässt sie eine sehr rothe Asche, in welcher man eine kleine Menge Schwefelsäure findet. Bei der Calcination verändert sie ihre Gestalt nicht, entbindet saures Wasser, ein gelbliches Oel, das sich an der Luft dunkler färbt, und eine ziemlich grosse Menge dicken Theers. Mit Bleiglätte giebt sie 22 Blei, und ihr Aequivalent an Kohle ist also 0,645, und das der flüchtigen Substanzen 0,227. Ammoniak greift sie nicht an, Kali jedoch zieht ein Procent aus, und färbt sich braun.

3) *Braunkohle von Fureau*, bei Martigues (Departement der Rhone-Mündungen), findet sich in demselben Boden, wie die Braunkohle von Gardanne. Sie ist derb, ein wenig gestreift, von schwarzer ins Graue sich ziehender Farbe, ziemlich glänzend, und von beinahe glattem Bruch. Ihr Pulver hat eine schwarzbräunliche Farbe. Bei der Calcination zerspaltet sie, ohne jedoch zu schmelzen und eine andere Gestalt anzunehmen, und hinterlässt einen glänzend schwarzen, aber nicht metallischen Coak. Die flüchtigen Substanzen bestehen aus 0,17 Gas, und wenigstens aus 0,13 saurem Wasser, Oel und Bitumen. Ihre Asche ist vollkommen weiss, und enthält $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Kalk. Sie giebt mit Bleiglätte 21 Blei, und entspricht demnach 0,68 Kohle, woraus folgt, dass die 0,53 flüchtigen Substanzen nur 0,27 dieses Brennmaterials entsprechen. Ammoniak greift diese Braunkohle nicht an; aber siedendes kaustisches Kali löst ungefähr $\frac{1}{5}$ davon auf, und nimmt dabei eine ausgezeichnet tief braune Farbe an.

4) *Braunkohle von Saint-Martin-de-Vaud* (Canton de Vaud), findet sich in Schichten in der Molasse. Sie ist derb, von matter, schwarzer Farbe, von fast ebnem Bruch und sehr zerbrechlich. Bei der Calcination verändert sie weder die Form noch das Ansehen, und entbindet 0,29 flüchtige Substanzen, die aus einer grossen Menge sehr dicken Theers und 0,15 gasförmigen Substanzen besteht. Sie brennt mit einer langen, stark rauchenden Flamme, ohne einen unangenehmen Geruch zu verbreiten. Die Asche enthält:

0,39 Thon,
0,43 Eisenoxyd
0,28 schwefelsauren Kalk,
1,00.

Der schwefelsaure Kalk findet sich in der Braunkohle schon ganz gebildet, die ausserdem keinen Eisenkies enthält. Sie wird von Ammoniak durchaus nicht angegriffen. Mit Bleiglätte giebt sie 22,6 Blei, und ihr Aequivalent an Kohle ist 0,665, und das der 0,44 flüchtigen Substanzen 0,215.

5) *Braunkohle von Koep-Fuarch*, bei Horgen an den Ufern des Zürcher Sees in Schichten in der Molasse. Sie ist derb, von schwarzer, ein wenig ins Graue sich ziehender Farbe, aber glänzend, und mit parallelen, bald mehr bald weniger schwarzen Zonen gestreift, die mit weissen Puncten versehen sind, welche von eingesprengtem kohlensaurem Kalk herrühren. Ihr Bruch ist eben oder muschlig. Bei der Calcination giebt sie einen glänzenden, aber nicht metallischen Coak, der beinahe dasselbe Ansehen wie die frische Braunkohle hat, und durchaus die Gestalt der Stücke beibehält. Sie brennt mit einer stark rauchenden Flamme, wobei sie einen bituminösen Geruch verbreitet, und hinterlässt eine blassröthliche Asche, welche mit Säuren ein Gelee in Folge der Reaction des Kalkes, den sie noch ausser dem Thon enthält, giebt. Ist diese Braunkohle von dem beigemengten kohlensauren Kalk durch Salzsäure gereinigt, so wird sie von Ammoniak nicht angegriffen, kaustisches Kali jedoch zieht $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts davon aus. Der nun nicht weiter zersetzbare Rückstand hat, gut ausgewaschen, dasselbe Ansehen, wie die nicht veränderte Braunkohle. Ihr Pulver ist schwarz und man findet bei der Verbrennung mit Bleiglätte, dass ihr Aequivalent an Kohle 0,60 ist.

6) *Braunkohle von Ellnbogen in Böhmen.* Sie bildet ein mächtiges Lager in einem tertiären thonigen Terrain. Man wendet sie zum Brennen des Porcellans in der Fabrik der Herren Haidinger an. Sie ist dicht, gleichförmig wie Gagat, von glänzendem muschligem Bruch und schwarz, aber ihr Pulver hat eine helle Tabaksfarbe. Bei der Calcination decrepitirt sie etwas, entbindet Wasser, dann Oele, welche einen bituminösen, nicht widrigen Geruch verbreiten, und es bleibt ein nicht zusammengebackner Coak zurück, wovon die Stücken jedoch an den Rändern etwas abgerundet sind. Die Menge der Gase beträgt 14 oder 15 Procent. Sie brennt mit einer

langen, stark rauchenden Flamme, und der Coak, welcher bleibt, verbrennt dann wie Holzkohle. Die Asche ist von blassziegelrother Farbe, und besteht aus Thon, vermischt mit einer kleinen Menge Eisenoxyd und Kalk.

Diese Braunkohle giebt mit Bleiglätte 18,2 Blei und entspricht demnach 0,54 Kohle, und die flüchtigen Substanzen 0,30. In Betracht ihres Heizvermögens ist sie bei weitem den Holz- und selbst den besten Torfarten vorzuziehen. Mit Ammoniak digerirt, verliert sie 0,10 ihres Gewichts; wird sie darauf mit Kali behandelt, so beträgt der Rückstand nur noch 0,78, und giebt mit Bleiglätte dieselbe Menge Blei, als die noch nicht angegriffene Braunkohle.

In Griechenland bringt man an drei verschiedenen Orten, nämlich 1) in Elis an den Ufern des Alpheus, 2) in Triphilis in Messenien, 3) in Koumi in Euböa Braunkohlen aus, deren Eigenschaften merkwürdig sind. Sie finden sich in einem Terrain, das man für tertiären, gleichzeitigen Ursprungs mit dem Pariser Süsswasserkalk hält. Es wurden Proben von diesen Braunkohlen von dem Generalconsul Herrn von Eichthal nach Frankreich gebracht, und an das Laboratorium der Bergschule abgegeben, wo ich sie einer chemischen Untersuchung unterworfen habe. Sie sind blättrig, die Lagen dick, sehr zerspalten, von ungleichem, klein muschligem Bruch, rein schwarz, matt oder wenig glänzend. Sie haben noch viele Merkmale ihrer Organisation, und es giebt Stücke darunter, welche noch ganz und gar die Structur des Holzes haben. Ihr Pulver ist tief braun, beinahe schwarz. In einer Glasröhre erhitzt, entbinden sie viel reines Wasser, später ein weisses oder honiggelbes, wenig riechendes, und so flüchtiges Oel, dass es gänzlich aus der Röhre verschwindet. Dicke Oele geben sie nicht, und der Rückstand hat genau dasselbe Ansehen, wie die natürliche Braunkohle.

Bei der Calcination zerspalten die Stücke, ohne jedoch zu zerbrechen, sich zu verändern oder zu erweichen, und es bleibt ein Coak von grauschwarzer oder mattgrauer Farbe, und nur wenig metallischem Ansehen.

Diese Braunkohlen entzünden sich sehr leicht, brennen mit Flamme, beinahe ohne Rauch, und verbreiten einen schwachen bituminösen Geruch, der Rückstand verzehrt sich dann allmählig, und entbindet durchaus dabei keinen Geruch nach schwefliger Säure.

Sie hinterlassen eine Asche, die wesentlich aus Thon und Kalk besteht, und bisweilen eine Spur von Schwefelcalcium enthält. Kali und Ammoniak lösen daraus organische, dem Ulmin analoge Säuren auf, die sich in grösserer oder geringerer Menge darin finden, und, was man noch nicht beobachtet hatte, darin wenigstens zum grössten Theil mit Kalk verbunden sind. Diese drei Arten von Braunkohlen haben bei der Analyse folgende Resultate gegeben:

	Alpheus 1.	Triphilis 2.	Koumi 3.
Kohle	0,275	0,310	0,340
Asche	0,160	0,180	0,125
Flüchtige Substanzen	0,565	0,510	0,535
	1,000	1,000	1,000.

1) *Braunkohle von den Ufern des Alpheus.* Sie giebt mit Bleiglätte 16,3 Blei, und entspricht daher 0,475 Kohle, während die 0,565 flüchtigen Substanzen nur 0,20 entsprechen.

Destillirt man sie langsam, so geht zuerst 0,20 beinahe reines Wasser über, das jedoch Lackmuspapier schwach röthet, darauf bilden sich dicke weisse Dämpfe, welche sich in der Vorlage verdichten, und einen klebrigen, beinahe festen Anflug von honiggelber Farbe bilden; nachher, und diess währt bis zu Ende der Operation, geht in geringer Menge ein rothes Oel über, das sehr flüchtig ist, weil es ganz in den Hals der Retorte geht, und keine Spur davon im Gewölbe derselben absetzt. Diese Oele verändern sich an der Luft sehr schnell werden nach und nach immer dunkelrother, und stossen zugleich einen widrigen harzigen Geruch aus. Sie lösen sich beinahe vollständig in Alkohol und Kali; auch ist diess theilweise in Ammoniak der Fall. Sättigt man die alkalischen Flüssigkeiten mit einer Säure, so scheidet sich die organische Substanz in Gestalt von weichen honiggelben Klümpchen aus.

Kaustisches Kali greift diese Braunkohle stark an, und löst mehr als $^3/_4$ davon auf, wobei die Flüssigkeit tief braun gefärbt wird. Kaustisches Ammoniak greift sie durchaus nicht an, aber kohlensaures Ammoniak löst sie grösstentheils auf, wie Kali. Lässt man sie mit Salzsäure kochen, so löst sich nicht die geringste Spur der brennbaren Substanz auf, wohl aber aller Kalk, ohne dass jedoch das geringste Aufbrausen dabei Statt fände, woraus hervorgeht, dass diese Erde, mit einer organischen Säure

verbunden, darin vorhanden ist. Die salzsaure Flüssigkeit enthält 0,028 Eisenoxyd und Thonerde, welche von dem Thon herrühren und 0,06 Kalk. Wird die mit Salzsäure behandelte Masse mit kaustischem Ammoniak digerirt, so löst sich wenigstens 0,20 der organischen Substanz, welche vorher mit Kalk verbunden war, und giebt dieser Auflösung eine ausgezeichnet intensive braune Farbe. Der unlösliche Theil ist schwarz und mit einer Menge fasriger Theile überzogen, welche ihm das Ansehen von Filz geben; es ist noch theilweise in Kali löslich. Der getrocknete Rückstand giebt mit Bleiglätte sein 20faches Gewicht Blei; die 0,71, welche nach der Einwirkung der Salzsäure und des Ammoniaks übrig bleiben, würden also blos 14,2 geben, und da die natürliche Braunkohle 16 giebt, so folgt daraus, dass die 0,20 in Ammoniak gelösten organischen Substanzen nicht mehr als 1,8 geben, und folglich nur 0,053 Kohle oder dem 0,265 ihres Gewichts entsprechen. Sie sind also sehr sauerstoffhaltig; indessen kann man aus dieser Untersuchung keinen genauen Schluss in Bezug auf ihre Zusammensetzung ziehen, weil sie in der Braunkohle wahrscheinlich mit einer gewissen Menge Wasser verbunden sind.

Die Braunkohle vom Alpheus giebt, wenn sie mit Salzsäure und Ammoniak behandelt und dann gut getrocknet worden ist, bei der Destillation nur wenig Wasser und honiggelbes Oel, dagegen viel von dem rothen Oele, welches flüchtig genug ist, um auch nur bei schwacher Hitze gänzlich in den Recipienten und den Hals der Retorte überzugehen. Der Rückstand wiegt 0,60, wird aber bei der Calcination im Platintiegel bis auf 0,54 reducirt, welche beim Verbrennen 0,095 thonige Asche hinterlassen, so dass die Analyse giebt:

Kohle	0,445
Asche	0,095
Flüchtige Substanzen	0,460
	1,000.

Wir haben früher gesehen, dass diese Substanz mit Bleiglätte 20 Blei giebt; hieraus folgt, dass sie 0,59 Kohle entspricht, und dass die 0,460 flüchtigen Substanzen, welche sie bei der Destillation entbindet, 0,155 dieses Brennmaterials entsprechen.

Die ammoniakalische Auflösung der aus der Braunkohle

vom Alpheus ausgezogenen organischen Säure, verliert beim Abdampfen schnell, ohne sich zu trüben, ihren Ueberschuss an Alkali; concentrirt man sie stark, so wird sie zu einer syrupartigen Masse, die nicht zu filtriren ist. Wird sie gänzlich bis zur Trockne abgedampft, so erhält man eine braune, spröde, in Wasser und selbst in Ammoniak beinahe unlösliche Substanz. Jene ammoniakalische, durchs Kochen von ihrem überschüssigen Alkali befreite Auflösung, wird vollständig entfärbt durch die Erd- und Metallsalze (Baryt, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisen, Zink, Kobalt, Kupfer u. s. w.). Die Basis des Salzes bildet mit der organischen Säure ein neues Salz, welches gänzlich unlöslich im Wasser ist, weil die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Diese Salze sind flockig und tief dunkelbraun gefärbt. Es ist wahrscheinlich, dass sie auf Zeugen befestigt werden könnten.

Die organische Säure wird aus ihrer Verbindung mit Ammoniak durch alle starken Säuren ausgeschieden, unter andern durch verdünnte Schwefelsäure. Sie setzt sich nach und nach in rothbraunen Flocken ab, die sich am Boden des Gefässes als eine klebrige Substanz sammeln, worauf man sie leicht filtriren und vollständig aussüssen kann, und sie hat dann Extractconsistenz. Durch das Austrocknen vermindert sie ihr Volumen beträchtlich, wird zu dichten Stücken, die einen glänzenden muschligen Bruch haben, und von schön schwarzer Farbe wie Gagat sind. Ihr Pulver ist bräunlich schwarz. Bei der Destillation verändert sie weder Gestalt noch Ansehen, und entbindet nur ölige Substanzen. Mit Bleiglätte giebt sie blos 15,4 Blei, woraus folgt, dass sie nur 0,453 Kohle entspricht, und sie ist demnach sehr sauerstoffhaltig. Sie zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Ulmin, aber es wird nur durch die Elementaranalyse ermittelt werden können, ob diese Säuren identisch sind.

Giesst man concentrirte Schwefelsäure auf Braunkohle vom Alpheus, setzt darauf eine kleine Menge Wasser zu, und lässt das Ganze in der Kälte digeriren, so findet eine schnelle Einwirkung Statt, ohne dass sich schweflige Säure bildet, oder ein Gas entweicht, und die Flüssigkeit nimmt eine ganz tiefbraune Farbe an. Dessen ungeachtet löst sich nicht die ganze Menge der Braunkohle, und der aufgelöste Theil ist augen-

scheinlich die organische Säure. Verdünnt man sie mit Wasser, so scheidet sich alsbald die sämmtliche aufgelöste Säure in Gestalt von braunen Flocken aus, und die Flüssigkeit wird ganz farblos. Da nun diese Flocken leichter als der Rückstand von der nicht angegriffenen Braunkohle ist, so kann man sie leicht von einander durch's Schlemmen trennen, und man findet so, dass der unlösliche getrocknete Theil auf 0,50 reducirt ist. Diess ist demnach ein vortreffliches Mittel, die organische Säure daraus auszuziehen. Diese so dargestellte Säure ist in Ammoniak, und in geringer Menge auch in Alkohol, löslich.

2) *Braunkohle von Triphilis.* Sie ist der vorigen ganz und gar ähnlich. Mit der Bleiglätte giebt sie 16,3 Blei, und entspricht also 0,484 Kohle, und die flüchtigen Substanzen nur 0,17.

Sie enthält nicht mehr als 0,028 Kalk, welcher darin sämmtlich mit einer organischen, in Ammoniak löslichen Säure verbunden ist; in Ammoniak löst sie sich jedoch nur dann, wenn diese Erde vorher durch Salzsäure weggeschafft ist. Werden 100 Gr. dieser Braunkohle mit Salzsäure behandelt und dann getrocknet, so bleiben nur noch 84,5 Gr. übrig, was beweist, dass sie zu gleicher Zeit Wasser entbunden haben muss, während der Kalk mit einer gewissen Menge Thonerde und Eisenoxyd sich gelöst hat. Behandelt man sie darauf mit Ammoniak und süsst sie gut aus, so beträgt der Rückstand 64 Gr., es haben sich also 19,15 Gr. von der organischen Säure aufgelöst. Die so behandelte und gut getrocknete Masse gab bei der Analyse:

Kohle	0,370
Asche	0,160
Flüchtige Substanzen	0,470
	1,000.

3) *Braunkohle von Koumi.* Sie gleicht der vorhergehenden, und hat auch dieselben Eigenschaften; enthält aber nur sehr wenig organische Säure, welche sich darin mit 0,015 Kalk verbunden findet. Mit Bleiglätte giebt sie 15,8 Blei, und entspricht demnach 0,466 Kohle, und die 0,535 flüchtigen Substanzen, welche sie bei der Calcination entbindet, entsprechen 0,126 dieses Brennmaterials.

Man findet in den meisten Braunkohlengruben Ueberreste von holzartigen Vegetabilien, Zweige und selbst ganze Bäume, welche nicht blos die Structur, sondern sogar die Biegsamkeit, Farbe und alle physischen Eigenschaften des gewöhnlichen Holzes beibehalten haben. Die Grube von Usnach bei Rapperswyl, welche an dem nördlichen Ufer des Zürcher Sees in Quadersandstein (Molasse) liegt, ist voll von solchen Ueberresten. Sie finden sich da in Stücken von jeder Grösse, zerbrochen, und oft abgeplattet. Diese Stücke sind von allen Seiten von derselben Braunkohlensubstanz umhüllt, welche man jedoch leicht abnehmen, und sich so reines fossiles Holz verschaffen kann. Dieses Holz ist sehr fasrig, biegsam, hart, kann verarbeitet werden und eine schöne Politur annehmen, und besitzt eine tief nussbraune Farbe. Die Analyse giebt:

Kohle	0,196
Asche	0,014
Flüchtige Substanzen	0,790
	1,000.

Mit Bleiglätte behandelt giebt sie wenigstens 14,6 Blei, die 0,43 Kohle entsprechen, wovon 0,234 auf die flüchtigen Substanzen kommen. Diese Resultate beweisen, dass das Holz von Usnach eine gewisse Veränderung im Schoose der Erde erlitten haben muss, weil die gewöhnlichen Holzarten bei der schnellen Calcination bei weitem nicht so viel Kohle geben, und auch nicht so reich an Brennstoff sind.

Torf.

Man findet an vielen Orten in der obersten Schicht des Erdbodens beträchtliche Ablagerungen von Torf, vorzüglich an sumpfigen Stellen. Seit das Holz seltner geworden ist, hat man gelernt, dieses Brennmaterial zu verschiedenem Behufe und beinahe immer mit grossem Vortheil anzuwenden. Es besteht wesentlich aus Ueberresten aller Arten von Vegetabilien, die bald unverändert sind, bald eine grössere oder geringere Umänderung durch den Einfluss der Luft und der Feuchtigkeit erlitten haben. Solche zersetzte Vegetabilien, wie man sie in dem Torfe findet, bestehen hauptsächlich aus einer Substanz, deren saure Eigenschaften Thaer und Einhof nachgewiesen, und welche Döbereiner und Sprengel Humussäure oder Ulmin genannt

haben. Diese Substanz ist reicher an Kohle und ärmer an Sauerstoff als das Holz, so dass sie, wenn man sie rein fände, beim Verbrennen weit mehr Wärme entwickeln würde, als das letztere; und obschon sie auch in dem Torfe mit noch nicht zersetzten Vegetabilien und Sand vermengt ist, so ist es doch selten, dass ersterer bei gleichem Gewicht nicht mehr Wärme giebt, als gewöhnliches Holz. Der Sand, womit der Torf vermengt ist, findet sich in äusserst verschiedenen Mengen darin vor, und ist immer von derselben Natur, wie das in der Nähe vorkommende Gestein, woraus hervorgeht, dass er blos aus Trümmern dieses letzteren entstanden ist. Man hat oft gesagt, das der Torf Eisenkies enthielte, diess hat bis jetzt jedoch noch keine Bestätigung gefunden. Es giebt zwar wirklich Torfarten, welche eine Schwefel enthaltende Asche hinterlassen, und bei der Destillation eine gewisse Menge Schwefelwasserstoff geben, untersucht man sie aber näher, so sieht man, dass der Schwefelgehalt der Asche vom Schwefelcalcium, und nicht vom Schwefeleisen herrührt, und alle Umstände berechtigen zu der Annahme, dass, wenn Schwefel im Torf vorkommt, er sich nur als schwefelsaurer Kalk darin findet. Das einzige Mineral, welches sich in dem Torfe täglich zu bilden scheint, ist das blaue phosphorsaure Eisen; man trifft es darin in pulvrigen Massen, jedoch auch nur sehr selten.

Das in dem Torf enthaltene Ulmin löst sich immer in Kali, was schon Proust beobachtet hatte; es löst sich stets auch in kohlensaurem Ammoniak; kaustisches Ammoniak aber löst es bald, bald aber auch nicht. Ersteres ist der Fall, wenn der Torf durchaus keinen Kalk enthält, es wird aber nicht gelöst, oder doch nur theilweise, wenn der Torf kalkhaltig ist. Digerirt man im letztern Falle den Torf zuerst mit Salzsäure, so nimmt diese allen Kalk fort, und alles Ulmin wird dann in Ammoniak löslich. Da sich also in jeder Beziehung der Torf zu den Alkalien ganz so, wie die Braunkohlen von Griechenland verhält, so ist es deswegen ausser allem Zweifel, dass die organische Säure sich hierin auf dieselbe Art wie in jenen Braunkohlen oft mit Kalk verbunden findet, und ein Salz bildet, auf welches Ammoniak nicht einwirkt, das aber Kali und kohlensaures Ammoniak zersetzen kann. Es ist jedoch nicht der Kalk, welcher die Umbildung der holzigen Substanz in Ulmin

bedingt, denn es giebt Torfarten, die beinahe nichts als reines Ulmin sind, und welche keinen Kalk enthalten; wohl aber ist es das Ulmin, welches durch seine saure Eigenschaft die Entstehung des ulminsauren Kalks bewirkt, indem es die Kohlensäure des kohlensauren Kalks austreibt, wenn die mit dem Torfe vermengten erdigen Substanzen kalkhaltig sind. Wirklich bemerkt man, dass, wenn der kohlensaure Kalk in diesen erdigen Substanzen vorherrschend ist, sich durchaus kein Ulmin im Ammoniak löst. Das Ulmin aus Torf ist in concentrirter Schwefelsäure löslich, und wird aus dieser Auflösung, ganz so wie die organische Säure der griechischen Braunkohlen, völlig durch Wasser ausgefällt, durch welches Mittel man es sehr leicht ausziehen und rein erhalten kann.

Ich führe hier als Beispiele die Analysen von drei Torfarten an:

	Ichoux	Crouy	Königsbrunn
	1.	2.	3.
Kohle	0,275	0,215	0,244
Asche	0,049	0,188	0,050
Flüchtige Substanzen	0,676	0,597	0,706
	1,000	1,000	1,000.

1) *Torf von Ichoux* (Departement des Landes), ist ein Rasentorf, braun, dicht, aber sehr leicht, denn der Stère wiegt nach dem Austrocknen an der Luft nicht mehr als 176 K. Mit Bleiglätte giebt er 15,3 Blei, und entspricht folglich 0,450 Kohle. Die flüchtigen Substanzen, welche er bei der Destillation entbindet, bestehen aus 0,18 saurem Wasser, 0,256 Oelen und Theer und 0,24 gasförmigen Producten. Die Asche enthält höchstens $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Kalk. Digerirt man ihn mit Ammoniak, so löst sich wenigstens die Hälfte seines Gewichts Ulmin, bringt man alsdann noch Kali darauf, so löst diess noch 0,08 bis 0,10, und es bleibt eine pflanzenartige Substanz zurück, die nicht mehr als 0,35 wiegt.

2) *Torf von Crouy.* Zu Crouy sur Ourcy, bei Meaux (Departement de Seine-et-Marne), fördert man eine grosse Menge sehr verschiedener Torfarten aus. Die, womit die obige Analyse gemacht wurde, ist die dichteste Art, das Stère davon wiegt nach dem Austrocknen an der Luft 450 bis 500 K. Sie besitzt eine tiefbraune Farbe. Ammoniak zieht daraus wenigstens 0,14 Ulmin aus; wird dann der Rückstand mit Salzsäure

behandelt, so löst diese 0,023 Kalk ohne Aufschäumen auf, wonach das Ammoniak nun noch 0,45 Ulmin auszieht. Der unlösliche Theil, welcher von sehr brauner Farbe ist, wird noch stark durch Kali angegriffen.

3) *Der Torf von Königsbrunn* wird in einem Plateau von Jura-Kalk gestochen, welches das Flussgebiet der Donau von dem des Neckar trennt, nahe bei der königlichen Hütte Königsbrunn, zwei Meilen von Aalen in Würtemberg. Er ist von tiefbrauner Farbe, und enthält beinahe gar keine unzersetzten organischen Substanzen, er ist ferner dicht, aber sehr leicht, da er nur wenige erdige Substanzen enthält; er schwimmt auf Wasser, wenn er noch nicht davon durchzogen ist. Man hat gefunden, dass er mit Bleiglätte 14,3 Blei giebt, und also 0,43 Kohle entspricht. Die Asche enthält wenigstens die Hälfte ihres Gewichts Kalk, und entbindet bei Uebergiessung mit Säuren keinen Geruch nach Schwefelwasserstoff, woraus hervorgeht, dass der Torf keinen schwefelsauren Kalk enthält. Dieser Torf wird von Ammoniak kaum, und von kohlensaurem Ammoniak auch nur sehr schwierig angegriffen, aber er löst sich grösstentheils in kaustischem Kali; und hat man ihn vorher mit Salzsäure behandelt, so zieht auch Ammoniak eine beträchtliche Menge Ulmin aus, obschon es weniger als Kali davon aufnimmt.

Ist der Torf nicht zu sehr mit Erden gemengt, so ist er im Allgemeinen ein vorzügliches Brennmaterial, und in Bezug auf das Heizvermögen dem besten Holze gleichzustellen. Aber er hat den Uebelstand, zu leicht zu sein, und kann deswegen nur schwierig eine hohe Temperatur hervorbringen, in Folge des grossen Raumes, den er im Ofen einnimmt, und unglücklicherweise sind die reinsten, und folglich besten Arten auch überhaupt die leichtesten. Man hat diesem Uebelstand dadurch abzuhelfen gesucht, dass man die geformten und zum Theil schon an der Luft getrockneten Stücke mittelst einer hydraulischen Presse stark zusammenpresste; aber eines Theils ist diess Verfahren zu kostspielig, und andern Theils erfüllt es auch nur unvollkommen seinen Zweck, weil, in Folge der grossen Elasticität der Masse, es vorkommt, dass das Innere der Stücke nur sehr wenig zusammengedrückt wird, und dann noch eine beträchtliche Menge Wasser darin bleibt. Zu Königsbrunn, wo

der Versuch damit gemacht worden ist, hat man ausserdem bemerkt, dass mit dem durch den Druck ausgepressten Wasser eine sehr merkliche Menge des Brennmaterials verloren geht, wobei sich ersteres braun färbt; und man hat daher diese Methode verlassen, um sie mit einer andern, ihrem Zwecke besser entsprechenden zu ersetzen, welche denn jetzt auch allgemein im Gebrauch ist. Diese Methode besteht darin, die Stücke künstlich auszutrocknen, indem man sie ohne Unterschied in eine Art von Backsteinofen wirft, und diesen auf einer Temperatur erhält, die die des siedenden Wassers nur wenig übersteigt. Denselben erhitzt man mit Torfstücken der schlechtesten Art, welche fast gar keinen Werth haben. Die so getrockneten Stücke erlangen eine solche Dichte und Härte, dass man sie nur mit Schwierigkeit zerbrechen kann; zugleich vermindert sich auch ihr Volumen bis fast auf die Hälfte. Zu Königsbrunn wendet man mit grossem Vortheil solchen durch künstliches Austrocknen zusammengeschrumpften Torf zur Erhitzung der Reverberiröfen, in welchen das Gusseisen zum zweiten Male geschmolzen wird, so wie zu verschiedenen andern metallurgischen Operationen an.

Holz und Holzkohle.

In meinem Traité des essais par la voie sèche (t. I. p. 248) habe ich die Zusammensetzung einer grossen Anzahl Hölzer, so wie das Heizvermögen eines jeden angegeben. Man bemerkt da, dass unter den gewöhnlichen Hölzern die, welche nicht harzig sind, beinahe alle dieselbe Zusammensetzung haben, und dass sie grösstentheils die gleiche Menge Kohle liefern, wenn man sie derselben Verkohlungsmethode unterwirft. Uebrigens habe ich noch gefunden, dass alle, im Grossen anders, als durch Destillation bereiteten Kohlen genau dieselbe Menge fester und flüchtiger brennbarer Substanzen, welche durch die Operation nicht zersetzt werden, enthalten. Als Beispiel führe ich hier die Analyse des Buchenholzes von Niederbrunn (Niederrhein) und der Kohle an, welche man zum Behuf des Eisenwerks des Herrn Dietrich daraus macht. Ich habe einzelne Stücke Holz aus der Mitte des Stammes grosser Bäume, und Zweige von denselben Bäumen untersucht, und die Resultate waren genau dieselben. Ich fand:

Hygrometrisches Wasser	0,1373
Flüchtige Substanzen	0,7274
Kohle	0,1333
Asche	0,0020
	1,0000.

Man nennt hygrometrisches Wasser dasjenige, welches aus dem Holze ausgetrieben wird, wenn man dasselbe so lange einer Temperatur von ungefähr 80° C. aussetzt, bis es sein Gewicht nicht mehr vermindert. Dieses Holz gab mit Bleiglätte 13 Blei, woraus folgt, dass es 0,384 Kohlenstoff entspricht, und dass 0,25 dieses Brennmaterials erforderlich wären, um denselben Wärmeeffect, wie mit den 0,7274 flüchtigen Substanzen hervorzubringen, welche sich bei der Verkohlung im Kleinen entbinden, wo man nämlich das Holz sogleich einer sehr hohen Temperatur aussetzt. Lässt man feine Buchensägespähne von Niederbrunn so lange mit Wasser sieden, bis die Flüssigkeit sich nicht mehr färbt, und trocknet dann den Rückstand sorgfältig, so findet man, dass sie eine Gewichtsverminderung von 0,22 erlitten haben, und da sich 0,1373 hygrometrisches Wasser entbunden haben muss, so bleibt für die Menge der aufgelösten brennbaren Substanzen 0,0827 übrig. Die so ausgezogenen und getrockneten Sägespähne geben mit Bleiglätte 13,7 Blei; es folgt daraus, dass die 0,0827 löslichen Substanzen nicht viel Sauerstoff enthalten, und dass sie beinahe 0,07 Kohlenstoff entsprechen. Dieses Resultat, welches überdiess durch eine grosse Zahl andrer Untersuchungen bestätigt ist, zeigt, welchen beträchtlichen Verlust an brennbaren Substanzen das Holz beim Flössen erleiden kann.

Kohle, sei sie nun aus dem Stamme oder den Zweigen der Buche von Niederbrunn bereitet, welche gleich auf der Meilerstelle noch ganz warm in luftdicht verschlossene Gefässe gethan worden war, wurde folgendermaassen zusammengesetzt gefunden:

Kohle	0,914
Asche	0,014
Flüchtige Substanzen	0,072
	1,000.

Nach der Menge Blei, welche sie mit Bleiglätte giebt, scheint ihr Aequivalent an Kohlenstoff der 0,072 flüchtigen Substanzen nahe an 0,050 zu betragen.

Die Kohle, wie man sie im Handel findet, und gewöhnlich in den Künsten anwendet, verliert 0,14 bis 0,15 ihres Gewichts, wenn sie bei Weissglühhitze geglüht wird, weil sie ausser den flüchtigen brennbaren Substanzen noch hygrometrisches Wasser enthält, welches sie an der Luft schnell anzieht, und dessen Menge gewöhnlich auf 0,07 bis 0,08 steigt.

Die bei der Verkohlung des Holzes sich entbindenden flüchtigen Substanzen sind bald mehr, bald weniger sauerstoffhaltig. Es würde sehr interessant sein, das Fortschreiten der Zersezzung zu verfolgen. Im Kleinen würde sich diess nur schwierig bewerkstelligen lassen, und im Grossen hat man es noch nicht versucht; aber glücklicherweise haben wir einige Puncte, deren Vergleichung Interesse gewährt, und die hinreichen, die Theorie jener Kunst aufzustellen; diese Puncte sind, 1) das an der Luft getrocknete Holz, 2) das im Trockenofen getrocknete Holz, 3) das zur Fabrication des Schiesspulvers bis zum Braunwerden verkohlte Holz, 4) das zu demselben Behufe bis zum Schwarzwerden verkohlte Holz, 5) das zur Gewinnung der Essigsäure u. s. w. destillirte Holz, 6) das in Meilern auf gewöhnliche Weise verkohlte Holz, und 7) endlich die bei Weissglühhitze geglühte Kohle. Ich habe schon erwähnt, dass die Erfahrung gezeigt hat, gewöhnliche Hölzer, wie Eiche, Weissbuche, Faulbaum u. s. w., wenn sie einfach an der Luft getrocknet, und von der Beschaffenheit sind, wie man sie zur Verkohlung anwendet, entsprechen 0,38 Kohle. Dieselben Hölzer erleiden, wenn sie in einem Trockenofen, dessen Temperatur beständig auf 80° C. erhalten wird, getrocknet werden, einen Verlust von 0,13 bis 0,14, und da sich nichts als reines Wasser entbindet, so folgt daraus, dass, nachdem sie auf diese Weise getrocknet sind, sie 0,47 bis 0,48 Kohlenstoff entsprechen.

In den königlichen Pulverfabriken bereitet man zwei Sorten von Kohle, welche mit Salpeter und Schwefel vermengt werden, nämlich rothe und schwarze Kohle, und zwar macht man sie von Faulbaumholz aus entschälten Zweigen. Diess Holz hat das nämliche Heizvermögen, wie das von Buchen, aber es unterscheidet sich von allen andern Hölzern durch die geringe Menge Asche, die es giebt, denn diese beträgt nicht mehr als 0,0025.

Um rothe Kohle zu bereiten, destillirt man Faulbaum in

Cylindern, die ungefähr 50 K. davon fassen können, 1,30^{m} lang sind, 0,67^{m} Durchmesser und eine Stärke von 0,05^{m} haben. Man verschliesst das hintere Ende des Cylinders mit einem Mauerwerk von Asche und kleinen Kohlen, das 0,22^{m} dick ist, und durch welche vier Röhren von 0,12^{m} Durchmesser gehen. Drei dieser Röhren sind gewöhnlich verschlossen, und dienen dazu, das Fortschreiten der Verkohlung zu beobachten; die vierte geht 0,70^{m} in den grossen Cylinder hinein, und gestattet den Gasen und Dämpfen einen Ausweg, welche von da in den Schornstein geführt werden. Je zwei dieser Cylinder werden durch einen Feuerheerd, welcher zwischen beiden liegt, erhitzt. Man leert die Cylinder 5 Uhr Morgens, füllt sie sogleich wieder, und erhitzt sie bis Abends 6 bis 7 Uhr, indem man ein egales, nicht zu starkes Feuer unterhält. Die Operation wird sogleich unterbrochen, wenn die sich entbindenden Dämpfe gelblich werden. Herr Chatelus, Bergeleve, der eine Operation mit der grössten Sorgfalt verfolgte, und alle Producte wog und abmass, fand, dass das Holz sich dabei auf drei Viertel seines Volumens verringert, und 0,36 bis 0,40 seines Gewichts Kohle liefert. Um 100 K. Kohle darzustellen, welche ungefähr 50 Fr. kosten, braucht man 250 bis 277 K. Faulbaum in den Cylindern, und 370 K. gewöhnliches Holz auf dem Heerde. Die erhaltene Kohle ist roth und chokolatenfarben. Wird sie, bevor sie an der Luft gelegen hat, in einer Glasröhre erhitzt, so entbindet sie dicke ölige Substanzen; sie brennt mit einer langen, nur wenig rauchenden Flamme. Zerreibt man sie zu ganz feinem Pulver, und lässt sie mit einer Auflösung von kaustischem Kali sieden, so wird sie schwarz, und es löst sich eine kleine Menge einer dem Ulmin analogen Substanz, welche die Flüssigkeit rothbraun färbt. Bei der Analyse giebt sie:

Kohle	0,600
Asche	0,007
Flüchtige Substanzen	0,393
	1,000.

Mit Bleiglätte giebt sie 25 Blei und entspricht 0,735 Kohlenstoff, während die 0,393 flüchtigen Substanzen nur 0,135 dieses Brennmaterials, oder ungefähr dem Drittel ihres Gewichts entsprechen. Aus diesen Angaben folgt, dass die 0,640 flüch-

tigen Substanzen, welche sich bei der Verkohlung entbinden 0,115 Kohlenstoff entsprechen (0,18 auf 100 Theile dieser Substanzen), und dass der Verlust an brennbaren Stoffen etwas weniger als das Drittel der im Holze enthaltenen beträgt. Herr Grand Besançon, Director der Pulverfabrik zu Angoulême, liess altes und halb verfaultes Holz in den Cylindern verkohlen und erhielt rothe in dem Grade entzündliche Kohle, dass man sich ihrer wie Zunder bedienen konnte.

Die schwarze Kohle, welche man in den Pulverfabriken bereitet, wird so dargestellt, dass man Faulbaumholz langsam in gusseisernen Kesseln von $0{,}65^{m}$ Halbmesser und $0{,}02^{m}$ Dicke verbrennt. Bei jeder Operation werden 250 K. Holz verbraucht, und man erhält 23 p. C. Kohle oder $56\frac{1}{2}$ K. Von dieser Kohle kosten 100 K. 53 Fr. 50 Cent. Man kann jedoch aus diesen Thatsachen keinen genauen Ueberschlag machen, weil in dem Kessel immer eine gewisse Menge Holz verbrennt, was die Asche beweiset, womit die Kohle vermengt ist, und welche man durch Schwingen davon wegschaffen muss. Die Ausbeute an reiner Kohle soll ungefähr 0,30 sein. Diese Kohle ist zart und leicht, aber ihr Pulver ist entschieden schwarz; sie brennt mit einer kurzen, sehr hellen Flamme, und ohne Spur von Rauch. Im frisch geglühten Zustande analysirt, giebt sie:

Kohle	0,741
Asche	0,009
Flüchtige Substanzen	0,250
	1,000.

Bei ihrer Verbrennung mit Bleiglätte giebt sie 28,8 Blei, und entspricht 0,846 Kohlenstoff, woraus folgt, dass die 0,25 flüchtigen Substanzen 0,107 dieses Brennmaterials und 1,000 dieser Substanzen 0,428 entsprechen.

Man bereitet an mehrern Orten des Königreichs, und vorzüglich zu Choisy bei Paris, Kohle durch Destillation auf die Art, dass man zerkleinerte Zweige in grossen eisernen Cylindern erhitzt. Die auf diese Weise erhaltene Kohle ist nicht von sehr guter Beschaffenheit, weil sie viel leichter als die Meilerkohle ist. Nichts desto weniger scheint an gewissen Orten diese Methode vortheilhaft zu sein, vorzüglich in der Nähe grosser Städte, wo man diese Kohle leicht zum Behufe der

Küchen, dem sie vollkommen genügt, absetzen kann, und sie ausserdem als Nebenproduct eine ziemliche Menge Essigsäure liefert, die hoch im Preise steht. Unglücklicherweise machen die Fabricanten ein Geheimniss aus der Menge Kohle, die sie dabei erhalten, und ich konnte mir zu Choisy nur eine Probe dieser Kohle verschaffen, wie sie eben gerade aus dem Ofen genommen war, die ich sogleich in eine Flasche that, welche ich nachher luftdicht verschloss. Das Pulver davon war schwarz. Die Kohle brennt einige Zeit mit einer ziemlich langen, nicht rauchenden Flamme. Die Analyse giebt:

Kohle	0,766
Asche	0,064
Flüchtige Substanzen	0,170
	1,000.

Sie enthält viel Asche, weil sie blos aus zerkleinerten Zweigen bereitet ist. Nach der Menge Blei (29,3) welche sie Bleiglätte giebt, ist ihr Acquivalent an Kohlenstoff 0,86, das der 0,17 flüchtigen Substanzen 0,094, und das von 1,000 derselben Substanzen 0,553.

Man hat früher gesehen, dass die im Grossen in Meilern dargestellte Kohle noch 0,07 bis 0,08 brennbare flüchtige Substanzen enthält, welche 0,045 bis 0,050 Kohlenstoff entsprechen, und dass die Kohle selbst 0,96 entspricht. Die Menge Kohle, welche das Holz nach dieser Methode liefert, variirt je nachdem es ausgetrocknet war, und je nach der Art und Weise, wie die Operation geleitet wird; alles jedoch scheint zu beweisen, dass sie um so grösser ausfällt, je langsamer die Operation geschieht, und dass aus diesem Grunde im Allgemeinen grosse Meiler vortheilhafter als kleine sind; ferner aber hängt das Product noch sehr von zufälligen Umständen, und vorzüglich von der Geschicklichkeit und Aufmerksamkeit des Arbeiters ab. Dem sei nun, wie ihm wolle, man kann annehmen, dass die Mittelzahl 25 p. C. ist. Dann findet man, dass der Verlust an brennbaren Substanzen bei dieser Verkohlungsmethode 0,14 Kohlenstoff entspricht, d. h. etwas mehr als das Drittel von dem beträgt, welche in dem Holze enthalten sind. Bei der schnellen Calcination, wie man sie im Kleinen in den Laboratorien anstellt, wo das Holz nur 0,13 Kohle giebt, beträgt der Verlust an brennbaren Substanzen beinahe zwei Drittel. Wird

dagegen im Grossen die Operation in Meilern von beträchtlichem Inhalt vorgenommen, und langsam und mit Vorsicht geleitet, so erhält man bis 0,27 Kohle und darüber. So giebt z. B. in den Fabriken der Herren Dietrich, wo die Meiler 50 bis 100 Cubicmeter Inhalt haben, und 15 bis 20 Tage lang brennen, das Holz bis 0,29. Man sieht leicht, dass dann der Verlust an brennbaren Substanzen bis auf ein Viertel reducirt ist.

Herr Bergingenieur Juncker, welcher die Fabriken von Poulaouen dirigirt, hatte auf mein Ersuchen die Gefälligkeit gehabt, mit verschiedenen Holzarten Verkohlungsversuche anzustellen, wobei alles mit der grössten Sorgfalt gemessen und gewogen wurde, und ich halte es für nicht überflüssig, die von ihm erhaltenen Resultate hier mitzutheilen. Alle dem Versuch unterworfene Hölzer waren 32 Jahre alt. Die Meiler waren alle von einerlei Grosse und ihr Inhalt 5 Klaftern. Die Kohlen wurden sogleich, wie sie aus dem Ofen kamen, gemessen und gewogen, und zwar noch bevor sie Dämpfe aus der atmosphärischen Luft hatten absorbiren können. Bei Bestimmung der in Betreff des Holzes erhaltenen Menge Kohle zog man die Brände ab. Unglücklicherweise konnte wegen eines unvorhergesehenen Hindernisses nicht auch die in den verschiedenen Holzarten enthaltene Menge Wasser bestimmt werden, wie man es zu thun beabsichtigt hatte. Die fünf ersten Versuche wurden im August 1832, und die fünf letztern im Januar 1833 bei einer sehr ungünstigen Witterung angestellt.

Beschaffenheit der Hölzer	Gew. der Hölzer in K.	Erhaltene Producte: Kohle, Maasse	Kohle, Gewicht in K.	Brände in K.	Dauer des Feuers in Stunden	Kohle auf 1,000 Holzes
Grüne Buche, geschlagen im Mai 1832	7830	32	1536	46	91	0,1973
Grüne geschälte Eiche, geschlagen im Mai 1832	7620	33½	1749	25	96	0,2303
Eiche u. Buche, trocken, nicht geschält, 2jährig	5654	30	1356	17	66	0,2405
Eiche, trocken und geschält, 2jährig	6886	36	1762	24	76	0,2568
Grüne Eiche, noch mit der Rinde, im Mai 1832 geschlagen	5706	28	1276	18	66	0,2243
Grüne Eiche, geschält, im Mai 1832 geschlagen	5640	27¾	1382	17	72	0,2119
Grüne Eiche, nicht geschält, im Mai 1832 geschlagen	5012	27½	930	60	54	0,1878
Eiche, ½ Buche, nicht geschält, im Jan. 1831 geschlagen, u. in Haufen gesetzt im Aug. 1831	5019	24	1171	24	66	0,2344
Grüne Buche, mit Rinde, später verkohlt	10549	26	1354	30	138	0,1287
Grüne Eiche, mit Rinde, später verkohlt	8762	21	1175	34	96	0,1346

In der folgenden Tabelle findet man alle früher mitgetheilten Resultate übersichtlich zusammengestellt.

In der folgenden Tabelle findet man alle früher mitgetheilten Resultate übersichtlich zusammengestellt.

	Enthaltene Menge	Aequivalent in Kohle	Die verloren gegangenen flücht. Substanz. entsprechen Kohle	Menge d. Verlustes	1000 Thl. des Brennmaterials entsprechen Kohle
Gewöhnliches Holz		0,380			0,380
Im Trockenofen getrocknetes Holz	0,87	0,380	0,000	0	0,489
Rothe Kohle	0,36	0,264	0,116	1/4	0,735
Schwarze Kohle	0,30	0,254	0,126	1/3	0,848
Kohle von Choisy	0,28	0,240	0,140	1/3	0,860
Gewöhnliche Meilerkohle	0,25	0,240	0,140	1/3	0,960
Kohle auf grossen Cylindern	0,29	0,298	0,192	1/4	0,960
Im Kleinen bereitete Kohle	0,13	0,128	0,272	2/3	0,985.

Nach einer annähernden Schätzung vermuthe ich, dass man nach der Methode von Choisy 0,28 Kohle erhält, und ich glaube, diese Zahl ist eher noch zu hoch, als zu niedrig.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass unter allen Verkohlungsmethoden die älteste und am häufigsten gebräuchlichste, nämlich die in Meilern, auch die beste ist; sie ist zugleich die einfachste und am wenigsten kostspielige; aber sie hat den Uebelstand, dass der Arbeiter die sorgfältigste Aufmerksamkeit dabei haben, und eine erprobte Kenntniss dieser Kunst besitzen muss.

Bei so bewandten Umständen bin ich der Meinung, dass die metallurgischen Untersuchungen darauf ab-

zwecken müssen, diese Operation leichter und weniger von zufälligen Umständen abhängig zu machen. Denn sehr oft erhält man in Folge des übelgewählten Bodens und der Nachlässigkeit des Arbeiters nicht mehr als 0,21 Kohle; dann entsprechen die flüchtigen oder verbrannten Substanzen 0,18 Kohlenstoff, was ein Verlust von beinahe der Hälfte des Brennmaterials ist.

Die obige Tabelle zeigt auf eine ganz augenscheinliche Weise, wie wenig vortheilhaft die Methode ist, das Holz zu destilliren. Denn man sieht, dass, wiewohl man nach der in Pulverfabriken üblichen Methode 0,36 Kohle erhält, diese Kohle doch nicht mehr als 0,264 Kohlenstoff entspricht; während 0,28 gewöhnliche Kohle, welche jedoch noch nicht das Maximum der Production bei der Meilerverkohlung sind, hinreichen, um beim Verbrennen eine eben so grosse Menge Wärme zu entwickeln. Uebrigens hat die Meilerkohle noch den Vortheil, eine viel höhere Temperatur, als die durch Destillation bereitete Kohle hervorbringen zu können, weil sie wegen ihrer Beschaffenheit und grösseren Dichte bei gleichem Volumen ein viel grösseres Heizvermögen besitzt.

Obschon nun die Ausbeute als beträchtlich und sehr lohnend anzusehen ist, wenn man bei der Verkohlung in Meilern 0,29 Kohle erhält, so kann man doch fragen, ob diess das Maximum ist, und ob es nicht möglich wäre, sie noch zu vermehren, und folglich den Verlust an brennbaren Substanzen zu vermindern. Ich glaube nicht, dass man mit Grund hoffen dürfe, aus dem Holze mehr als 29 p. C. solcher Kohle, wie sie heut zu Tage im Handel verlangt wird, zu gewinnen, aber es ist einleuchtend, dass, wenn man, ohne eine Veränderung in der Methode der Verkohlung vorzunehmen, das Erhitzen eher unterbräche, als es jetzt geschieht, man eine weit grössere Menge Kohle erhalten würde; in der That würde diese Kohle mehr flüchtige Substanzen als die gewöhnliche Kohle enthalten, aber auch deswegen eine weit beträchtlichere Menge Wärme entwickeln. Nehmen wir an, dass die Kohle in dem Augenblicke, wo sie aus dem Ofen genommen würde, fast von derselben Beschaffenheit, wie die schwarze Kohle von Angoulême wäre, wo sie z. B. enthalten würde:

Kohle	0,748
Asche	0,012
Flüchtige Substanzen .	0,240
	1,000,

so sieht man leicht aus dem Vorhergehenden, dass man dann wenigstens 36 pr. C., die 0,31 Kohlenstoff entsprächen, erhalten würde, und dass dann der Verlust an brennbaren Substanzen auf 0,07, d. h. auf $\frac{1}{5}$ des Ganzen reducirt wäre. Gelänge es, Kohle, ähnlich der der Pulverfabriken zu erhalten, so würde man 45 pr. C. haben, die 0,34 Kohlenstoff entsprächen, und der Verlust an Brennmaterial würde bis auf ungefähr $\frac{1}{8}$ reducirt sein. Da es aber zur Verdampfung des Wassers, und aller der Substanzen, welche aus dem Holze ausgetrieben werden müssen, nöthig ist, wenn auch nicht gerade eine hohe Temperatur hervorzubringen, doch eine ziemlich beträchtliche Wärme zu entwickeln, und dieses nur mit Verlust einer gewissen Menge Brennmaterial geschehen kann, so muss man zugeben dass wenig Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, zu einem so günstigen Resultate zu gelangen, und dass es schon viel wäre, 0,033 Kohle zu erhalten, welche 0,24 flüchtige Substanzen enthielte. Ich bin überdiess der Meinung, dass eine Kohle dieser Art sehr geeignet zum Behuf der meisten metallurgischen Operationen, so wie auch zu allen solchen wäre, wo Verbrennung mit Flamme kein Nachtheil ist.

II.

Ueber die Anwendung der Brennmaterialien in den Hohöfen,

von

P. Berthier.

(Annales de Chimie et de Physique. T. 59.)

Bis vor Kurzem hat man in den Hohöfen und überhaupt in allen den Oefen, die mit comprimirter Luft gespeist werden, nur solche Brennmaterialien angewendet, deren flüchtige Substanzen man vorher ausgetrieben, d. h. wo man das Holz und den Torf vorher verkohlt, und waren es Steinkohlen, diese vercoakt hatte. Ueber den Vorgang in den Hohöfen hat man sich keine genaue Rechenschaft gegeben, und da zur Hervorbringung

einer sehr hohen Temperatur bei kleinen Herden, wie die Schmiedefeuer u. s. w., durchaus nur verkohlte Brennmaterialien angewendet werden können, so hatte man mit Unrecht daraus geschlossen, dass dasselbe auch bei Oefen jeder Grösse Statt finden müsse. Es ist wohl an einigen Orten, und zu verschiedenen Zeiten der Versuch gemacht worden, der Holzkohle bei den Hohöfen natürliches Holz zu substituiren, aber diese älteren Versuche hatten keinen Erfolg gehabt, weil sie theils nicht passend angestellt, theils nicht so abgeändert worden waren, wie es nöthig gewesen wäre, und vorzüglich, weil man es immer dabei an Beharrlichkeit hatte fehlen lassen. Aber seit einigen Jahren hat man diese Versuche auf zweckmässigere Weise wieder vorgenommen, und sie sind vollkommen geglückt, so dass das alte Vorurtheil heut zu Tage ganz verlassen ist. Es ist jetzt genügend dargethan, dass man beinahe alle Arten Steinkohlen in den Hohöfen anwenden kann, ohne sie vorher verkohlt zu haben; in einigen Gegenden Englands macht man sogar seit einigen Jahren täglich Gebrauch davon, und ausserdem sieht man aus den in voriger Abhandlung angeführten Analysen, dass gewisse magre Steinkohlen, welche beim Calciniren bis 0,45 ihres Gewichts verlieren, zu diesem Behufe eben so gut wie die fetten Steinkohlen angewendet werden können. Es scheint ausserdem, dass jede Steinkohle, welche nicht zu leicht schmilzt, oder durch die Hitze kein zu grosses Aufschwellen erleidet, sich dazu eignet, ohne Verkohlung verbrannt zu werden. In den Hohöfen am Ural, welche inmitten ungeheurer Wälder liegen, wird natürliches Holz angewendet; neuerdings ist es auch bei dem Hohofen von Sargans in der Schweiz mit sehr gutem Erfolge versucht worden, und man hält es für ausgemacht, dass, wenn man ein Mittel hätte, dem Torf Dichte und Härte zu geben, dieser mit grossem Vortheil, selbst ohne verkohlt zu sein, angewendet werden könnte.

Es ist auch jetzt unbestritten, dass allemal da, wo das Brennmaterial nur mit wenigen Unkosten bis an den Ofen gebracht werden kann, es vortheilhaft ist, dasselbe ohne vorhergegangene Verkohlung anzuwenden, und wenn auch nicht allein, doch wenigstens mit gewissen Mengen Kohlen oder Coaks vermengt; wohl verstanden jedoch, dass das Holz und der Torf vorher so viel wie möglich von aller Feuchtigkeit durch frei-

williges Austrocknen an der Luft befreit seien. Um den Grund dieses Vortheils zu finden, ist es nöthig sich genau mit dem bekannt zu machen, was in den Hohöfen vorgeht, und obschon die Erscheinungen dabei gewiss sehr complicirt sind, so kann man doch die wichtigsten Vorgänge erklären. Das Mineral und das Brennmaterial werden durch die obere Oeffnung des Ofens zu genau bestimmten Zeiten hineingeschüttet und so in abwechselnden Schichten in dem Theile des Ofens vertheilt, den man den Schacht desselben nennt. In diesem Raume, und je nachdem es herabfällt, erhitzt es sich, und fängt an sich zu reduciren, und wenn es in dem sogenannten Kohlensack, welches der breiteste Theil des Ofens ist, ankommt, hat es schon eine sehr hohe Temperatur erlangt; hier wird die Reduction vollendet, und es bildet sich ein Gemenge von schon kohlenstoffhaltigem Eisen (Gusseisen) und Schlacke, welches schon so stark erhitzt ist, dass diese beiden Massen hier weich oder halb geschmolzen sind. Bei dem Vorbeigehen vor der Form, wo der Wind hineingeführt wird, ist diess Gemenge einer ungemein hohen Temperatur ausgesetzt, und schmilzt vollständig, und fällt in den Schmelzraum, wo sich das Gusseisen und die Schlacke allmählig in Folge ihres verschiedenen specifischen Gewichts, und der Ruhe der Masse, von einander trennen.

Was das Brennmaterial anbelangt, so verliert es, so bald es in den Schacht kommt, eine grosse Menge Wasser, und entbindet bei weiterer Erhitzung dieselben gasartigen Producte und brennbaren Dämpfe, wie man sie bei der Verkohlung erhält, auch sie werden folglich nach und nach immer ärmer an Sauerstoff, und bei einer gewissen Tiefe endlich muss das Brennmaterial vollständig verkohlt sein. Der Ort des Ofens, wo die Verkohlung vollständig geschehen ist, ist auch durch Versuche noch nicht ermittelt worden, wie diess wohl geschehen könnte; er muss überdiess je nach verschiedenen Umständen, und vorzüglich je nach der Beschaffenheit des Brennmaterials, verschieden sein; aber dem sei nun wie ihm wolle, so scheint es mir doch, ungeachtet einiger Thatsachen, die zu einer schon längst verflossenen Zeit in Bezug auf den Zustand ausgeführt sind, in welchem sich Stücke Holz, die man durch die obere Oeffnung in einen Ofen gebracht hatte, im Niveau der Form befunden haben — Thatsachen, die meiner Meinung nach über-

diess schlecht erklärt sind, — unmöglich, anzunehmen, dass das Brennmaterial noch flüchtige Substanzen enthalte, wenn es bis in den innern Theil des Schachtes herabgekommen ist. In der That ist es an dieser Stelle einer viel höheren Temperatur ausgesetzt als die Weissglühhitze ist, welche, wie man weiss, hinreicht jedes Brennmaterial vollständig zu verkohlen; und da es hier erst nach einem 8- bis 10stündigen Verweilen in dem Ofen anlangt, nachdem es nach und nach immer höhere Temperaturgrade durchlaufen hat, so muss es auf diesem Wege schon den grössten Theil seiner flüchtigen Substanzen verloren haben, wenn sie selbst daraus nicht viel früher entwichen sein sollten. Ich kann ausserdem durch positive Thatsachen beweisen, dass die Kohle, welche sich im Niveau der Form befindet, nicht die geringste Spur dieser Substanzen mehr enthält.

Herr Robin, Director des Eisenwerks der Herren Dietrich (Nieder-Rhein) und Herr Bineau, Bergingenieur, haben auf mein Ersuchen die Güte gehabt, aus der Oeffnung, wodurch die Schlacken abfliessen, Stücken von Holzkohle herauszunehmen; eines aus dem Ofen von Niederbrunn, und das andere aus dem Ofen von Pissoz (Departement des Landes). Sie thaten diese Kohlenstücken noch rothglühend in ganz trockne Flaschen, verklebten sie sogleich mit Theer, und schickten sie mir in das Laboratorium der Bergschule. Herr v. Senarmont, Bergingenier und damals Mitglied der Direction des Decapeviller Eisenhüttenwerks, hat auch die Gefälligkeit gehabt, aus einem der mit Steinkohlen gespeisten Oefen Coakstücke, wie sie sich im Schmelzraum finden, herauszunehmen. Nun aber fand ich, dass diese drei Proben, wenn sie in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang einer Hitze von wenigstens 50 bis 60 Pyrometergraden ausgesetzt wurden, keinen grössern Gewichtsverlust, als höchstens 0,005 erlitten, welchen man einer anfangenden Verbrennung zuschreiben muss. In dem Coak fand sich noch der ganze Eisenkies der angewendeten Steinkohle, aber er war durch die Hitze in einfaches Schwefeleisen verwandelt worden. Die Kohle von Niederbrunn war aus Buchenholz, und die von Pissoz aus Tannenholz, wovon der Stamm entschält war, um das Harz daraus auszuziehen. Die erstere dieser Kohlen gab 0,015 und die zweite 0,02 Asche. Ich analysirte diese Aschen, und fand in der einen, wie in der andern dieselben Bestandtheile, wie

in der gewöhnlichen Asche, nämlich v l Kalk, ein wenig Kieselerde und eine beträchtliche Menge kohlensaures Kali. Das Vorkommen des Alkalis in diesen Aschen ist ein merkwürdiger Umstand, und zog meine Aufmerksamkeit auf sich, aber die darüber von mir angestellten Untersuchungen lassen in dieser Beziehung keinen Zweifel übrig. Es ist sonderbar, dass das Kali, welches mehrere Stunden lang einer so ungemein hohen Temperatur, bei inniger Berührung mit einem grossen Ueberschuss von Kohle ausgesetzt ist, sich nicht reducirt hat, oder wenigstens sich nicht verflüchtigt, ohne sich zu reduciren; — ich weiss nicht, welcher Ursache ich diese Erscheinung zuschreiben soll. Die Kohle von Niederbrunn gab mit Bleiglätte 35,1 Blei, und die von Pissoz 32, 80, Quantitäten, die fast mit denen übereinstimmen, welche reine Kohle geben würden, wenn man von der Asche absieht. Hieraus konnte man schon schliessen, dass die Behauptung: es enthalte die aus den Hohöfen herausgenommene Kohle Stickstoff, wie man es in Deutschland angegeben hat, unrichtig sei; — nichts destoweniger glaubte ich mich von der Unrichtigkeit dieser Behauptung, die etwas Ueberraschendes hatte, überzeugen zu müssen, und verfuhr dabei auf eine andere Weise. Ich erhitzte nämlich bei Rothglühhitze in eisernen Schmelztiegeln 5 Gr. solcher gepülverten Kohle mit 5 Gr. Kali, und einer gewissen Menge Eisenfeilspähne; die erkältete Masse zerrührte ich in Wasser, sättigte die Flüssigkeit mit Essigsäure, und setzte hierzu eine Auflösung von Eisenchlorid; aber es entstand kein Niederschlag; es hatte sich also kein Cyanür gebildet, wie diess der Fall gewesen sein würde, wenn die Kohlen Stickstoff enthalten hätten.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die gewöhnlichen Kohlen sehr schnell aus der Luft hygrometrisches Wasser absorbiren, — dass sie als Mittelzahl 7 Procent davon aufnehmen, und um so weniger, je mehr sie flüchtige Substanzen enthalten; diess geht bis zu dem Grade, dass, während bei der rothen Kohle von Angouléme die absorbirte Menge nicht mehr als 0,04 beträgt, sie bei einigen Kohlen, die bei Weissglühhitze calcinirt sind, bis auf 0,12 oder 0,13 steigt. Aber der Fall ist ein ganz andrer bei den Kohlen, welche der hohen Temperatur ausgesetzt gewesen sind, die sich in den Hohöfen entwickelt. Ich fand, dass 50 Gr. zerkleinerte Kohle von Nie-

derbrunn nach 15tägigem Stehen an der Luft im Winter, in einem nicht geheizten Zimmer, nur um 0,2 weniger $^1/_{200}$ Gr. an Gewicht zugenommen hatten, und dass sie nach drei Monaten bei der Calcination nicht mehr als 0,015 ihres Gewichts verloren; sie sind also durchaus nicht hygrometrisch. Sie brennen übrigens leicht, und ohne Flamme, wie gewöhnliche calcinirte Kohle.

Da die Luft, welche durch die Blasebälge in den Ofen getrieben wird, in grossem Ueberschuss durch die Form ankommt, und anfangs blos durch reine Kohle geht, so ist klar, dass sich in dem innern Theil der Rast nichts als Kohlensäure bilden kann. Weiter oben, wo der Sauerstoff der Luft sich zu erschöpfen anfängt, muss die Kohlensäure, welche dann in grosser Menge in den Gasen ist, auf die stark erhitzte Kohle reagiren, einen Theil davon auflösen, und Kohlenoxydgas bilden. In dem Schacht sind die Erscheinungen complicirter; in dem Kohlensack, da, wo er mit der Rast verbunden ist, befindet sich das Brennmaterial wahrscheinlich in einem noch nicht ganz verkohlten Zustande, der jedoch schon sehr weit vorgeschritten sein muss; es müssen sich also sehr kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Gase und Dämpfe bilden, die folglich im hohen Grade fähig sind zu wirken, und die Reduction des in den Erzen enthaltenen Eisenoxyds vollständig zu machen. In dem mittleren Theile des Schachtes finden ähnliche Erscheinungen Statt, da aber die Gase und brennbaren Dämpfe, das Kohlenoxyd und selbst die Kohle in ziemlich beträchtlicher Menge auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Eisenoxyd verbrennen müssen, so folgt daraus, das sich Wasserdampf und Kohlensäure bilden müssen. Endlich hat in dem obern Theile, wo die Substanzen kalt herein geschüttet werden, die Luft, deren Temperatur schon bedeutend ist, keine andere Wirkung, als indem sie sich dabei noch mehr abkühlt, diese Substanzen zu erwärmen, und daraus viel Wasser, Gase und Dämpfe zu entbinden, welche nur wenig kohlenstoffhaltig sein können.

In einem Ofen, welcher nur durch Kohle oder calcinirte Coaks gespeist würde, würde die Reduction des Erzes nur auf Kosten des Kohlenstoffs Statt finden, und sie würde grösstentheils durch einen Austausch der Bestandtheile geschehen, welches, wie man weiss, selbst in dem Falle, wo das Eisenoxyd eine Verbindung mit der Kieselerde eingeht, keine hohe

Temperatur erfordert. In diesem Falle braucht, um einen Theil Eisen zu geben, allein das Oxyd zu seiner Reduction, bei der günstigsten Annahme, wenigstens 0,20 Kohle. Bei dem gewöhnlichen Verfahren aber müssen die Dämpfe, welche das Brennmaterial bei der Weissglühhitze entbindet, mächtig zur Reduction mitwirken. Wenn man endlich natürliche Steinkohle oder Holz anwendet, so sind es wahrscheinlich diese brennbaren Gase und Dämpfe allein, welche die Reduction des Erzes bewirken. Da diese Gase und Dämpfe übrigens sehr leicht zu entzünden sind, so müssen sie vorzugsweise vor der Kohle brennen. Ihre Gegenwart muss also die Consumtion dieser letztern beträchtlich vermindern, und man sieht daraus den Vortheil, der aus der Anwendung natürlicher Steinkohle und Holzes entspringen muss. Was indessen das Holz anbetrifft, so ist zu bemerken, dass, wofern es eine beträchtliche Menge Wasser enthält, während der Verbrennung eine ziemlich grosse Menge Wärme, welche zur Verdampfung dieses Wassers nöthig ist, rein verloren geht. Hiernach sollte man glauben, dass die Hohöfen besser mit brauner Kohle als mit Holz arbeiten würden; und da in dem Falle, wo man diese Art Kohle in Meilern bereiten könnte, die Ausgabe an Arbeitslohn reichlich durch die Ersparniss an Transportkosten ersetzt werden würde, so sollte, meiner Meinung nach, die Anwendung dieser Art Kohle unter allen Umständen sehr vortheilhaft sein.

Die noch sehr warmen Gase, welche aus der oberen Oeffnung der Hohöfen heraustreten, enthalten eine sehr grosse Menge Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf; aber ausserdem auch noch brennbare Gase in ziemlich grosser Menge, nämlich Wasserstoff, Kohlenwasserstoff und vorzüglich Kohlenoxydgas. Lässt man diese Gase in einen abgeschlossenen Raum, in einen Reverberirofen z. B. gehen, und mengt sie, wenn dieser Raum hinreichend erhitzt ist, mit einer zweckmässigen Menge atmosphärischer Luft, so brennen sie, und entwickeln dabei eine beträchtliche Hitze; auch hat die Erfahrung gezeigt, dass man sie mit grossem Vortheil anwenden kann. Herr Aubertot machte vor ungefähr 25 Jahren zuerst einen Versuch damit und hat Nachahmer gehabt, aber dessen ungeachtet ist man noch weit entfernt, die ganze Wichtigkeit seiner Erfindung gehörig gewürdigt zu haben.

Ich habe in Bezug hierauf (Journ. des Mines, t. 35, p. 374, année 1814) eine ausführliche Abhandlung bekannt gemacht, in der ich das Verdienstliche jener Erfindung geltend zu machen suchte. Da die Gase, welche aus den Hohöfen entweichen, um so mehr brennbare Substanzen enthalten, als das angewendete Brennmaterial selbst eine grössere Menge flüchtiger Substanzen enthält, so ist es vorzüglich bei Anwendung dieser letztern Brennmaterialien wesentlich, die sich entbindenden Gase nicht in die Atmosphäre entweichen zu lassen, und man wird nur dann, wenn man diese Gase verbrennt, einen wirklich sehr grossen Vortheil aus der rohen Steinkohle und dem Holze der Hohöfen ziehen. Was das Holz betrifft, so muss man indessen bemerken, dass die erste Einwirkung der Wärme, die es bei seinem Einbringen in den Ofen erleidet, die Entbindung einer beträchtlichen Menge Wassers bewirkt, und dass folglich jedes Mal, wo man neues einbringt, nicht allein die Gase sich durch die Bildung dieses Dampfes sehr abkühlen, sondern dieselben auch durch die Anwesenheit einer solchen Wassermasse bedeutend an ihrer Brennbarkeit verlieren müssen. Diese Betrachtung trägt noch dazu bei, anzunehmen, dass, anstatt natürliches Holz anzuwenden, es vorzuziehen sein würde, dasselbe vorher in braune Kohle umzuwandeln.

Einige haben die Idee gehabt, den Schacht der Hohöfen wegzulassen und die verlorne Flamme in Reverberiröfen anzuwenden, indem sie so die Construction zu vereinfachen, so wie die Operationen leichter zu machen hofften. Man würde die Brennmaterialien verkohlen, die Erze in den Reverberiröfen calciniren und selbst reduciren, und sie darauf zu genau bestimmten Zeiten in den Hohofen bringen. Meiner Meinung jedoch nach, würde eine solche Anordnung bei weitem nicht so vortheilhaft sein, denn man würde dann ganz einfach einem verticalen Schacht einen horizontalen substituiren, und weit entfernt, die Operationen dadurch leichter zu machen, würde man nur bewirken, dass sie sehr schwierig würde, weil man jeden Augenblick die Schichten in den Reverberirofen schütten müsste, bis sie in den Hohofen gefallen wären; alles diess jedoch geht in den verticalen Schächten, wie die jetzt construirten sind, von selbst vor sich. Ferner könnte man in den Reverberirofen keine Luft einlassen, weil man doch hier das Erz re-

duciren, und das Brennmaterial verkohlen wollte; nun habe ich aber weiter oben schon angeführt, dass die verlorenen Gase nicht durch ihre eigene Hitze nützliche Wirkungen hervorbringen, sondern durch die, welche sie bei ihrem Verbrennen zu entwickeln fähig sind.

Der Schacht bei den Hohöfen scheint mir übrigens nur sehr wenige Uebelstände zu haben, und dagegen grosse Vortheile darzubieten. Jederman weiss, dass, bevor das Erz in dem Schmelzraum, wo es schmelzen soll, anlangt, es unerlässlich ist, dasselbe eine hinlängliche Zeit mit den brennbaren Substanzen in Berührung bleibe, damit das Eisenoxyd sich vollständig reduciren könne, ohne welchen Umstand die Schlacken eine beträchtliche Menge dieses Oxyds zurückhalten und man einen dieser Menge entsprechenden Verlust an Metall erleiden würde. Nun erfordert aber die Reduction, da sie gewöhnlich, wenigstens zum grössten Theil, durchs Cementiren geschieht, eine ziemlich lange Zeit, die, wenn man die Mittelzahl nimmt, nicht weniger als 12 Stunden beträgt. Es braucht also das Erz beinahe diese Zeit, um durch den ganzen Raum zwischen dem obern Theile des Ofens und dem Niveau der Form hindurchzugehen. Man erfüllt diese Bedingung, wenn man dem Schacht zweckmässige Dimensionen giebt, Dimensionen, die um so grösser sein müssen, je schneller der Ofen arbeitet, d. h. jemehr man Gusseisen in einer bestimmten Zeit erhält, und jemehr Wind die Blasebälge liefern. Man kann übrigens die Höhe des Schachtes dadurch abkürzen, dass man seinen Durchmesser vergrössert, da die Dauer des Verweilens des Erzes in dem Ofen die einzige wesentliche Bedingung ist. Wenn man vorgeschlagen hat, den Schacht der Hohöfen wegzulassen, so ist man ohne Zweifel der Meinung gewesen, diess würde ein Mittel sein, die Consumtion des Brennmaterials zu verringern, weil man vermuthlich vorausgesetzt hat, dass, jemehr der Ofen fasse, auch um so mehr davon verbrenne. Aber diese Voraussetzung ist ein Irrthum. Denn in dem unteren Theile der Rast, und vorzüglich in der unmittelbaren Nähe der Form, ist es, wo die Verbrennung der Kohle vor sich geht, und die Luft ist, wenn sie in dem Schacht ankommt, beinahe vollständig ihres Sauerstoffs beraubt, weswegen sie bei ihrem Durchgang durch diesen Raum keine andere Wirkung hat, als die Sub-

stanzen, durch die sie geht, zu erhitzen wobei sie selbst die Wärme verliert, die sie in den unteren Theilen angenommen hatte.

Nichts desto weniger findet ein Verbrauch an Brennmaterial Statt; aber diese Consumtion ist unvermeidlich, und würde bei allen Systemen Statt finden; sie rührt her, 1) von der Wirkung der Hitze, welche aus dem angewendeten Brennmaterial die darin enthaltenen verschiedenartigen flüchtigen Substanzen entbindet; 2) von der Einwirkung des Eisenoxyds auf den Wasserstoff und Kohlenstoff, welche es bei seiner Reduction verbrennt; 3) endlich von der auflösenden Kraft, welche die Kohlensäure auf stark erhitzte Kohle ausübt, die nahe bei der Form die Stelle des Sauerstoffs der Luft eingenommen hat, wodurch, wie es scheint, eine ziemlich beträchtliche Menge Kohlenoxydgas gebildet wird. Welches nun auch immer die Anordnung eines Hohofens sein möge, so muss man also, um von dem Brennmaterial soviel wie möglich Vortheil zu ziehen, dasselbe, wie ich schon erwähnt habe, verbrennen, und auf eine nützliche Weise alle aus der obern Oeffnung heraustretenden brennbaren Dämpfe anwenden.

Abgesehen von den verschiedenen der Bearbeitung des Eisens fremdartigen Anwendungen, kann man diese Dämpfe zur Calcination oder dem Rösten der Erze und zur Erhitzung der Luft benutzen, bevor sie durch die Blasebälge vermittelst der Formen in den Ofen getrieben wird. Zur Calcination sich eines Reverberirofens zu bedienen, würde weder bequem noch ökonomisch sein, in Folge der Kosten für Handarbeit, die die Abwartung eines ähnlichen Ofens erfordern würde; viel besser würde es sein, hierzu einen gewöhnlichen prismatischen Ofen anzuwenden, z. B. einen Kalkofen, in welchen man die Gase zugleich mit einem Luftstrom von zweckmässiger Stärke eintreten liesse. Auf diese Weise verfährt man seit mehreren Jahren mit Erfolg auf einigen Eisenwerken, unter andern zu Bendorf bei Coblenz, wo man Spatheisen verarbeitet. Wollte man zu gleicher Zeit das Mineral eine anfangende Reduction erleiden lassen, indem man es mit Kohlen und Torfstückchen, Sägespähnen von Holz u. s. w. vermengte, so müsste man Sorge tragen, in den Calcinirofen nicht mehr Luft einzulassen, als durchaus zur Verbrennung der brennbaren Dämpfe nöthig ist.

Die Röstung im Gegentheil kann, da dabei Luftzutritt Statt finden muss, nur in Reverberiröfen geschehen; aber man unterwirft die Eisenerze selten dieser Operation, weil die Kosten für Arbeitslohn den Preis desselben zu sehr erhöhen würden.

Die Hitze, welche die aus den Hohöfen entweichenden Gase hervorbringen können, ist, wenigstens wenn man vegetabilische Brennmaterialien anwendet, bei weitem mehr als hinreichend, die Luft, welche durch die Form eingeblasen wird, bis zur zweckmässigen Höhe zu erhitzen, d. h. bis zu 200° oder 300°, wie man sie seit einigen Jahren allgemein anwendet. Die auf dem Eisenwerke von Sargans (Canton St. Gallen) getroffene Einrichtung beweist, dass, bevor man diese Gase in den Apparat treten lässt, wo die aus den Blasebälgen kommende Luft sich erhitzen soll, sie zum Rösten in Reverberiröfen, oder zu jedem andern ähnlichen Zwecke angewendet werden können, und ich habe auf mehreren deutschen Eisenwerken gesehen, dass, wenn man dieses Gas unmittelbar und ohne Vorsicht über den Röhren, welche von Gusseisen sind, in die Luft treten lässt, es häufig geschieht, dass diese Röhren sich so erweichen, dass sie sich verziehen und hier und da zum vollständigen Schmelzen kommen.

Die Anwendung von warmer Luft statt kalter bei den Hohöfen und Schmiedefeuern hat die Metallurgie des Eisens ungemein vervollkommnet. Denn das Resultat dieser Neuerung ist eine beträchtliche Verminderung des Brennmaterials, die an einigen Orten sogar bis auf die Hälfte geht; und dabei hat zu gleicher Zeit auch die tägliche Production beinahe verdoppelt werden können. Man hat mehrere Theorien aufgestellt, um eine Erklärung dieser schönen Resultate zu geben, und man ist anfangs bei der Idee stehen geblieben, dass sie von der Wärme herrührten, welche durch die vorher erhitzte Luft in den Schmelzraum eingeführt wurde; aber es bedarf weniger Ueberlegung, um zu sehen, dass diese Erklärung keinen Halt hat. Wirklich ist es unbestritten, dass die durch die erhitzte Luft zugeführte Wärme merklich die Temperatur in dem Schmelzraum erhöht; wenn diess aber die einzige Wirkung wäre, die sie hervorbrächte, so sieht man nicht ein, warum eine Ersparniss an Brennmaterial Statt finden sollte, und man würde wohl vielmehr auf die Vermuthung kommen, dass dadurch der Aufwand an

Brennmaterial beträchtlicher würde; denn um aussen die Luft zu erwärmen, muss man geräumige Apparate anwenden, in denen ein ziemlich beträchtlicher Verlust an Wärme Statt finden muss, die nur auf Kosten einer gewissen Menge dabei rein verloren gehenden Brennmaterials hervorgebracht werden kann.

Ist es nun aber nicht augenscheinlich, dass man mit mehr Oekonomie die Temperatur in dem Schmelzraum erhöhen könnte, theils dadurch, dass man die Erzgichten kleiner machte, oder die Geschwindigkeit und Tension des Windes vermehrte, weil in einem wie dem andern Falle sich alle entbundene Wärme nur auf die zu schmelzenden Massen wenden würde, ohne dass dabei nach aussen ein Verlust Statt fände?

Ich habe eine andere Erklärung dieser Erscheinungen, welche durch warme Luft hervorgebracht werden, aufgestellt, und sie scheint jetzt allgemein angenommen zu werden. Nach meiner Ansicht nämlich sind diese Erscheinungen nur allein dem Umstande zuzuschreiben, dass der Luft, welche durch ihre Erhitzung eine bedeutend verstärkte chemische Wirkung erlangt hat, wie man diess bei allen Gasen bemerkt, im ersten Augenblicke eine sehr beträchtliche Menge Sauerstoff entzogen wird, und folglich bei erwärmter Luft mehr Kohle verbrennt, als bei gleichem Gewicht kalter. Die Temperatur, welche in einem mit Brennmaterial angefüllten Raume, der in einer Zeiteinheit verbrannten Menge proportional ist, muss also nach meiner Hypothese im ersten Falle viel höher sein, als im zweiten. Wenn, wie diess alle Umstände zu bestätigen scheinen, die warme Luft beinahe die ganze Menge ihres Sauerstoffs in geringer Höhe oberhalb der Form verloren hat, so findet dann beinahe die Verbrennung blos im Schmelzraum Statt, und die oberen Theile werden nur durch die Wärme erhitzt, welche die aus den unteren Theilen hervorkommenden Gase entbinden.

Zwei Bedingungen sind wesentlich, um gutes Gusseisen zu erhalten, und alles in dem Erze enthaltene Eisen auszuziehen. Erstens muss die Temperatur in dem Schmelzraum sehr hoch sein, damit das Metall und die Schlacke eine grosse Flüssigkeit erlangen, und sich so vollständig wie möglich von einander scheiden. Zweitens muss das Erz eine hinlängliche Zeit in dem Ofen bleiben, damit die Reduction des Eisenoxyds oberhalb der Form vollständig geschehen kann; denn ohne diess

würde eine gewisse Quantität davon in den Schlacken bleiben und so rein verloren gehen.

Man erreicht diese zweite Bedingung, wenn man dem Schacht eine zweckmässige Grösse giebt; aber es ist nicht nöthig, dass in diesem Theile die Temperatur sehr hoch sei, weil das Eisenoxyd sich selbst unterhalb der Weissglühhitze leicht reducirt, und weil eine zu grosse Hitze, ausserdem, dass sie eine ganz überflüssige Verzehrung an Brennmaterial verursachen würde, noch dadurch nachtheilig werden könnte, dass sie das Erz zu schnell erreichte, welches dann, bevor noch eine vollständige Reduction hätte geschehen können, durch die Kohlen hindurch in den Schmelzraum fallen würde. Wird mit kalter Luft gearbeitet, so richtet man, damit der Schmelzraum den nöthigen Temperaturgrad erlangen kann, die Gichten und die Bewegung der Blasebälge so ein, dass in einer bestimmten Zeit eine hinreichende Menge Kohlen darin verbrennen; diese Menge muss nahe dieselbe sein, wie wenn man mit warmer Luft arbeitet. Ist aber die durch die Form einströmende Luft kalt, so verliert sie in dem Schmelzraum bei weitem nicht ihren ganzen Sauerstoff, und es findet eine beträchtliche Verbrennung in der Rast und dem Schachte Statt, während bei warmer Luft diese Verbrennung nur äusserst unbedeutend ist; auch bemerkt man überhaupt in diesem letztern Falle eine sehr merkliche Abkühlung in den oberen Theilen des Ofens. Hieraus kann man sich vollständig die grosse Ersparniss an Brennmaterial erklären, welche durch das neue Schmelzverfahren erreicht wird. In einem wie dem andern Falle gehört zu einer gleichen Menge verbrannten Brennmaterials die nämliche Menge Luft, und man bemerkt überhaupt, dass die absolute Menge des in 24 Stunden verzehrten Brennmaterials beinahe dieselbe ist, wenn man die kalte Luft durch warme ersetzt; auch bringt die erhöhte Geschwindigkeit der Blasebälge fast gar keine Veränderung darin hervor; aber um ein gleiches Gewicht Kohle an den um die Form herumliegenden Stellen zu verbrennen, bedarf es viel weniger warmer, als kalter Luft; wenn daher die Luft einen unthätigen und erkältenden Körper, den Stickstoff, in beträchtlicher Menge enthält, dessen man sich durch kein Mittel entledigen kann, so hat die warme Luft noch ei-

nen Vortheil in Betreff der hohen Temperatur, die man in dem Schmelzraum zu entwickeln sucht.

Ist die eben entwickelte Theorie richtig, so sieht man alsbald, dass es möglich sein würde, den der Luft am zweckmässigsten zu gebenden Temperaturgrad durch Versuche auszumitteln; denn augenscheinlich würde der Grad hinreichend sein, wo die Luft in unmittelbarer Berührung mit dem bis zur Weissglühhitze erhitzten Brennmaterial, die ganze Menge ihres Sauerstoffs demselben abträte. Eine stärkere Hitze würde nur unbedeutende Vortheile verschaffen, die bei weitem nicht die Unkosten lohnen würde, die zu ihrer Hervorbringung nöthig wären. Da die kohlehaltigen Brennmaterialien nicht alle gleich leicht zu entzünden sind, so folgt aus dem eben Gesagten, dass es, je nach der Natur des Brennmaterials, nöthig ist, die Luft bis zu verschiedenen Temperaturgraden zu erwärmen. So reichen 150° bis 200° für die mit Holzkohlen erhitzten Oefen hin, wogegen bei den mit Steinkohlen gespeisten Oefen 300° und selbst darüber nöthig zu sein scheinen. Die Kohlenblende würde wahrscheinlich eine noch höhere Temperatur erfordern, aber alles deutet zu gleicher Zeit darauf hin, dass dieses Brennmaterial mit Vortheil angewendet werden könnte, wenn man zu seiner Verbrennung die Luft bis zu einem hinreichenden Grade erhitzte, falls es nicht allemal den Uebelstand hätte, durch Decrepitation in Pulver zu zerfallen. Eine andere einleuchtende Folge von dem Vorhergehenden ist die, dass die Einführung der neuen Verfahrungsweise in Behandlung der Eisenerze bei Steinkohlenarbeit mehr Vortheile, als bei der Arbeit mit Holzkohlen gewährt haben muss.

Endlich erklärt auch die Wirkung der warmen Luft auf die Brennmaterialien, den merkwürdigen und wohl gekannten Umstand, dass nämlich, wenn mit kalter Luft gearbeitet wird, um die gleiche Menge Gusseisen zu erhalten, beinahe zwei Mal so viel Coaks als Holzkohlen verbraucht werden, obschon die beiden Brennmaterialien beinahe dasselbe Heizvermögen besizzen. Diess rührt daher, dass der Coak unmittelbar bei kalter Luft weit weniger Sauerstoff als Holzkohle aufnimmt, und dass also, um davon in der Nähe der Form in einer bestimmten Zeit eine zur Hervorbringung des nöthigen Temperaturgrads hinreichende Menge zu verbrennen, man genöthigt ist, in den Schmelz-

raum eine sehr beträchtliche Menge Luft strömen zu lassen; da nun diese Luft noch sehr reich an Sauerstoff ist, wenn sie in der Rast vorkommt, so verursacht sie da ohne Nutzen eine Consumtion an Brennmaterial, die sehr gross zu sein scheint. Eine der Wirkungen dieser Verbrennung ist nothwendigerweise die, dass sie die mittleren und oberen Theile des Ofens sehr stark erhitzt; diess bemerkt man auch wirklich, und daher kommt es wohl ohne Zweifel, dass das mit Coaks bereitete Eisen mehr Kohlenstoff enthält, als das mit Holzkohlen bereitete. Wird die Arbeit mit warmer Luft ihre ganze Vollkommenheit erreicht haben, so werden sich die Coaks und Kohle beinahe in jedem Gewichtsverhältnisse bei Schmelzung der Eisenerze ersetzen lassen.

In Russland wendet man keine erwärmte Luft an, aber seit einigen Jahren hat man das Verfahren angenommen, die kalte Luft, welche in die Oefen geblasen wird, mehr oder weniger stark zu comprimiren, und zwar beträgt diese Compression, wie es scheint, bis auf 2 Zoll Quecksilberhöhe. Nach diesem Princip werden alle Hohöfen am Ural geleitet, in denen man Holz oder Holzkohlen anwendet, und man versichert, dass durch diese Methode viel Brennmaterial erspart werde. Da die Verbindungen der Gase überhaupt durch Compression erleichtert werden, so kann es sein, dass die Luft, welche der Wirkung eines Druckes, der 2 Zollen Quecksilberhöhe entspricht, ausgesetzt ist, mehr Sauerstoff an die Kohle abgiebt, als wenn sie blos durch das Gewicht der Atmosphäre zusammengedrückt wird. Diess würde durch Versuche ausgemittelt werden können; aber es ist indessen keineswegs wahrscheinlich, dass die so comprimirte Luft eine eben so schnelle Verbrennung, wie erhitzte Luft hervorbringen, und dass sie sogleich in den ersten Augenblicken einer so grossen Menge Sauerstoff beraubt werden könne. Damit die Luft comprimirt werde, oder mit grosser Geschwindigkeit in den Ofen einströme, muss die Oeffnung, wodurch man sie hinein gehen lässt, einen zweckmässig berechneten und kleinen Durchmesser haben, dann ist der Luftstrom sehr dünn; aber in Betracht der Gewalt, mit der sie hineingetrieben wird, muss er durch einen ziemlich langen Weg bis in den Schmelzraum gelangen. Der Ort der Verbrennung, in der Breite beschränkt, ist also länger, als wenn man nicht com-

primirte Luft anwendet; es muss sich folglich da eine sehr starke Hitze entwickeln, und es kann geschehen, dass dann mehr Kohle in dem Schmelzraum verbrennt, als wenn die Luft blos durch den einfachen Atmosphärendruck in den Ofen einströmt. Aber, wie dem auch sei, die Wärme muss ziemlich schnell um die Form herum in der auf den Windstrom perpendiculären Richtung abnehmen, und es ist wahrscheinlich, dass, wenn die Dimensionen des Schmelzraumes nicht zweckmässig angelegt waren, Anhaftungen an den Wänden Statt finden würden. Die Wärme geht unter beständiger Abnahme in verticaler Richtung; aber sie muss bis zu einer ziemlich beträchtlichen Höhe noch sehr gross sein, weil die Luft nur dann ihres ganzen Sauerstoffs beraubt ist, wenn sie durch eine Schicht des Brennmaterials gegangen ist, welche wahrscheinlich nicht viel schwächer als die zur Erschöpfung des Sauerstoffs von nicht comprimirter kalter Luft nöthige ist. Mit warmer Luft sind die Wirkungen verschieden, und müssen, wenigstens scheint es so, vortheilhaftere Resultate hervorbringen. In der That würde man sehr heisse Luft, die dadurch bedeutend an Elasticität zugenommen hat, nur durch bedeutende Unkosten für Betriebskraft mit der Dichte der atmosphärischen Luft in den Ofen einströmen lassen können; man zieht daher allgemein vor, sie bis zu einem gewissen Puncte sich ausdehnen zu lassen, und die Düsen und Form hinlänglich zu erweitern, damit ohne Verstärkung der Betriebskraft durch die Maschinen dieselbe Menge Luft in einer bestimmten Zeit eingetrieben werde, wie bei der Arbeit mit kalter Luft. Aus dieser Anordnung geht hervor, dass der Ort der Verbrennung in der Richtung von horizontalen Dimensionen liegt, und dass er im Gegentheil nur wenig in die Höhe geht, und deswegen sich alle Wärme in dem Schmelzraum concentrirt findet, aus welchem Grunde man demselben auch eine grosse Breite geben kann. Diess also sind nun genau die Bedingungen, welche man zu erreichen suchen muss, um die grösstmögliche Ersparniss zu erzielen, die ganze Menge des in dem Erze enthaltenen Eisenoxyds zu reduciren, und zu erlangen, dass das Gusseisen und die Schlacke, wenn sie in einen Zustand der grösstmöglichen Flüssigkeit gebracht sind, sich ganz vollständig von einander trennen können. Triebe man durch verengerte Düsen Luft in den Ofen, die zu

gleicher Zeit erhitzt und stark comprimirt wäre, so würde der Ort der Verbrennung auch der Höhe nach sehr begrenzt sein, und sich da eine ungemein starke Hitze entwickeln; aber man sieht nicht, dass daraus ein Vortheil entspringen könnte, denn sobald die Temperatur den erforderlichen Grad überstiegen hat, findet nothwendigerweise ein unnützer Aufwand an Brennmaterial Statt; und ausserdem würde durch die Betriebskraft eine Vermehrung der Kosten ohne irgend einen Vortheil dabei verursacht werden.

Um die Luft, welche die Hohöfen speisen soll, zu erwärmen, wendet man verschieden construirte Apparate an; grösstentheils jedoch bestehen sie in einer Reihe von gusseisernen Röhren, die von der einen Seite bis an die Blasebälge gehen, und mit dem andern Ende in die Düsen einmünden, welche den Wind in die Formen hineintreiben. Diese Röhren werden äusserlich theils durch die aus dem Hohofen hervortretenden Gase, theils durch einen besondern Herd erhitzt. Herr Cabral, früher Director der Eisenwerke von Decazeville, hat unlängst eine neue Art die Luft zu erhitzen vorgeschlagen, die nach seiner Angabe ausserdem bewirkt, dass durch die Form kohlenstoffhaltige oder reducirende Gase bei einer hohen Temperatur in die Oefen getrieben werden. (*Notice sur une Nouvelle invention relative à la fabrication de la fonte; par* M. Cabral 1835, brochure.) Er hat seine neue Verfahrungsweise bei einem der Hohöfen von Alais vom 22. Januar bis 1. März dieses Jahres angewendet, und die Resultate waren so günstig, dass die tägliche Ausbeute die doppelte, und der Verbrauch an Brennmaterial bis fast auf die Hälfte reducirt war. Dass der Erfolg wirklich der angegebene gewesen ist, darüber ist kein Zweifel, es ist aber wichtig zu untersuchen, ob derselbe der mächtigen Wirkung der durch den Apparat gelieferten reducirenden Gase zuzuschreiben ist, wie es Herr Cabral behauptet, oder ob nicht vielmehr die Erhitzung der Luft die einzige Ursache davon ist. Folgendes sind die Thatsachen. Unter den günstigsten Umständen lieferte der Ofen während 24 Stunden 10,800 K. Gusseisen und verzehrte 15,000 K. aus Rochebeller Steinkohlen bereitete Coaks. In der nämlichen Zeit gaben die Blasebälge 101,800 Cubikmeter Luft, auf 0° reducirt, und unge-

fähr 130,000 K. wogen; der Erhitzungsapparat verbrauchte 2400 K. schlechter Rochebeller Steinkohlen. Dieser Apparat, der nicht genauer beschrieben werden darf, weil der Erfinder ein Patent darauf genommen hat, besteht wesentlich in einem langen Reverberirofen, dessen Rost beständig mit Brennmaterial beschüttet wird, und wodurch Luft strömt, die durch einen Regulator herausgeht. Bei dem Schmelzen hatten die Gase beständig eine Temperatur, die über der des schmelzenden Zinks lag, und man erhob durch lebhaftes Unterhalten des Feuers auf den Herden, die Temperatur der Düsen bis zur Rothglühhitze.

Ich analysirte die Steinkohle von Rochebelle; sie enthält:

Kohle	0,681
Asche	0,104
Flüchtige Substanzen	0,215
	1,000.

Sie giebt mit Bleiglätte 27,6 Blei, und da sie eine gewisse Menge Eisenkies enthält, den man nicht mit in Rechnung gebracht hat, so entsprechen die 0,205 flüchtige Substanzen, welche sie bei der Calcination entbindet, höchstens 0,135 Kohlenstoff. Diese Angaben genügen, um alle Wirkungen des Apparats abzuschätzen. 2400 K. Rochebeller Steinkohle können nicht mehr als 500 K. brennbare oder reducirende Gase liefern; und da diese 500 K., bevor sie in den Ofen hineingehen, sich mit 130,000 K. atmosphärischer Luft vermischen, so würde diese also höchstens 0,004 ihres Gewichts davon enthalten; fast dieselbe Menge hat man dem Volumen nach. Diese Menge ist wohl zu unbedeutend, und es scheint unmöglich, ihr nicht allein die erhaltenen grossen Resultate, sondern selbst nur irgend einen Einfluss auf diese Resultate zuzuschreiben.

Wenn übrigens die Luft nach ihrem Durchströmen durch den Herd 0,004 reducirendes Gas enthalten soll, so müsste man annehmen, dass die Steinkohle auf dem Roste sich wie in einem verschlossenen Gefässe verhalte, und sich ohne Verbrennung zersetze, — eine Annahme, die nicht zulässig ist, zumal bei der Einrichtung dieses Apparats, wo ein beständiger Ueberfluss an Luft vorhanden sein muss. Aber selbst dann, wenn man so etwas annehmen wollte, ist es augenscheinlich, dass diese Gase vollständig zersetzt sein würden, bevor sie noch mit dem

Winde in den Ofen kämen, denn es ist nicht möglich zu glauben, dass sie inmitten einer so grossen, bis zum Schmelzpuncte des Zinks erhitzten Masse Luft, auch nur einen Augenblick bestehen könnten. Der Apparat des Herrn Cabral giebt also keine reducirenden Gase, und hat folglich keine andere Wirkung, als die Luft zu erhitzen, wie die alten Röhren-Apparate; und alle in dem Hohofen von Alais erhaltenen Resultate, sind keiner andern Ursache als dieser Erhitzung zuzuschreiben.

Nichts destoweniger ist es möglich, dass die Methode des Herrn Cabral die Luft zu erhitzen, dem von den ersten Erfindern angewendeten Verfahren wegen Ersparniss an Brennmaterial, vorzuziehen sei. Die Eigenthümer der Eisenwerke werden nach den vorigen Angaben darüber urtheilen können, woraus hervorgeht, dass man zu Alais um 54 K. oder ungefähr 42½ Cubikmeter atmosphärische Luft bis zum Schmelzpunct des Zinks zu erhitzen, 1 K. Steinkohlen verbraucht hat. Bei dem Röhrenapparate sind die Zwischenschicht des umhüllenden Gusseisens, so wie das unvollkommne Leitungsvermögen der Gase für Wärme diesem Erhitzen hinderlich, und dieser Umstand muss auch den Verbrauch an Brennmaterial vermehren; aber es ist auch die Luft, welche in den Ofen strömt, vollkommen rein. In dem Apparate des Herr Cabral erhitzen sich alle Lufttheilchen unmittelbar, indem sie allmählich mit der entzündeten Steinkohle in Berührung kommen, und durch diese hindurch gehen, wodurch jedem Verlust an Wärme vorgebeugt wird, und übrigens die in dem Raume, wodurch der Wind geht, brennenden Gase die Erhitzung des Windes bedeutend befördern müssen. Aber dafür ist auch die aus diesem Apparate ausströmende Luft ungemein verunreinigt durch beigemischte Kohlensäure und Wasserdämpfe. In der That findet man auch aus der Untersuchung der Rochebeller Steinkohle mit Bleiglätte, dass dieselbe beinahe ihr zweifaches Gewicht Sauerstoff, oder 8½ Mal ihr Gewicht an atmosphärischer Luft zu ihrer vollständigen Verbrennung erfordert; die 2400 K., welche auf dem Roste verbrannt werden, brauchen also 4800 K. Sauerstoff, was mehr als 1/6, der in der erhitzten Luft enthaltenen Menge entspricht. Hieraus geht noch hervor, dass die Luft in dem Augenblick, wo sie in den Ofen tritt, mit mehr als 1/20

ihres Gewichts an Kohlensäure und Wasserdämpfen gemengt sein muss.

Herr Cabral erwähnt selbst in seiner Brochure diese Absorption von Sauerstoff durch die Steinkohle und scheint diesen Umstand als eine vortheilhafte Wirkung seines Apparats zu betrachten. Man würde in Verlegenheit sein, zu errathen auf welche Stützen er seine Meinung gründet; aber ich bin weit entfernt, dieselbe zu theilen. Ich denke im Gegentheil, dass, da man auf alle Weise in dem Schmelzraum die grösstmögliche Hitze auf die am wenigsten kostspielige Art zu entwickeln suchen muss, die Entdeckung eines Mittels, sich den Sauerstoff weniger mit unthätigen Körpern, als es in der atmosphärischen Luft der Fall ist, zu verschaffen, zu grossen Verbesserungen führen würde. Einst wird man wahrscheinlich mit grossem Vortheil den Wasserdampf dazu benutzen, der so reich an Sauerstoff ist, und ausserdem noch ein vortreffliches Brennmaterial enthält. Bis dahin wäre es von grossem Interesse, zu untersuchen, welche Wirkungen ein Gemeng von solchem bis 200° oder 300° erhitztem Dampf und atmosphärischer Luft in verschiedenen Verhältnissen, in einem Hohofen hervorbrächte. Es ist eine bekannte Sache, dass der Wasserdampf durch glühende Kohle zersetzt und ein Gemeng von reinem Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure dabei gebildet wird; andrerseits zersetzt der Wasserstoff die Kohlensäure; dieses Gas, so wie das Kohlenoxydgas ist sehr brennbar. Diese Erscheinungen würden also sehr zusammengesetzt sein, und deshalb scheint es auch nicht möglich, etwas voraus zu bestimmen, bevor man nicht das Resultat einiger Fundamental-Untersuchungen kennt.

Man kann jetzt fragen, welchen Vortheil Herr Cabral mit diesen reducirenden Gasen zu erreichen gehofft haben würde, wenn solche sich in seinem Apparate wirklich gebildet hätten? Da diese Gase, wenigstens diejenigen, welche man bei der Calcination von Steinkohlen oder Holz erhält, bei gleichen Gewichten weit weniger Sauerstoff als Kohle und Coaks brauchen, so sind sie diesen Brennmaterialien nicht gleich zu setzen, und sie würden in dem Schmelzraum keine so hohe Temperatur hervorbringen. In den oberen Theilen des Ofens tragen sie in der That sehr wesentlich zur Reduction des Eisenoxyds

bei, allein man weiss, dass sie, bei dem gewöhnlichen Verfahren, in diesen Theilen in Ueberfluss vorhanden sind, weswegen es denn ganz überflüssig sein würde, sie noch in den untern Raum hineinzuleiten.

Bei dem zu Alais mit warmer Luft gemachten Versuche verbrauchte man 15,000 K. Coaks und 2400 K. Steinkohlen mit 130,000 K. atmosphärischer Luft, welche 30,000 K. Sauerstoff enthalten. Wenn nun 1 Theil Kohle 2,62 Theile Sauerstoff, die in 11,425 Luft enthalten sind, braucht, und man in dem Coak 0,10 Asche annehmen kann, ferner, die Rochebeller Steinkohle zu ihrer Verbrennung 2 Theile Sauerstoff, die in 8,6 Luft enthalten sind, braucht, — so findet man, dass zur vollständigen Verbrennung von 15,000 K. Coaks und 2400 K. Steinkohlen ungefähr 40,200 K. Sauerstoff oder 170,000 K. atmosphärische Luft erforderlich sind. Es fehlen also über 10,000 K. Sauerstoff. Zwar hat das Erz bei seiner Reduction noch 4000 K. entbinden müssen, weil man 10,000 K. Gusseisen erhalten hat, aber dessen ungeachtet findet immer noch ein Deficit von wenigstens 6000 K. Statt; auch sind die aus dem Ofen herauskommenden Gase brennbar und fähig, sich zu entzünden, wenn man sie mit einem hinreichend stark erhitzten Luftstrom mengt.

Bei der Arbeit mit kalter Luft erhielt man, mit derselben Quantität Coaks und der nämlichen Menge Luft, in 24 Stunden nicht mehr als 5000 K. Gusseisen. Der Verbrauch von Sauerstoff zur Verbrennung der Coaks würde demnach 35,400 gewesen sein müssen, während die Luft und das Eisenoxyd doch nur 32,000 K. haben liefern können; es wäre demnach ein Deficit von 3400 K. Aber übrigens berechtigen alle Umstände zu der Annahme, dass die Luft bei ihrem Durchströmen durch den Ofen nicht ihres sämmtlichen Sauerstoffs beraubt werde, und dass sie noch eine beträchtlichere Menge davon enthalte, wenn man kalte Luft anwendet, als wenn sie vorher erst erhitzt wird.

Die Zunahme an Oxydationsvermögen, welches die Luft erlangt, selbst wenn man sie nur wenig erwärmt, lässt annehmen, dass man die warme Luft mit Vortheil auch noch zu

andern metallurgischen Operationen, als blos zur Schmelzung der Erze, anwenden können wird, z. B. zum Rösten, zum Abtreiben silberhaltigen Bleies. Es ist auch wahrscheinlich, dass sie, vorzüglich bei Behandlung silberhaltiger Schwefel- und Arsenikschwefelverbindungen, durch sofortige Cupellation sehr wirksam sein würde. Dieser Gegenstand verdiente näher geprüft zu werden.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Analyse eines krystallisirten Antimonoxychlorürs,*

von

MALAGUTTI.

(Annales de Chimie et de Physique T. 59. Juin 1835.)

Bringt man zu einer grossen Menge Wasser eine saure Auflösung von Antimonchlorür, so entsteht sogleich ein weisser, sehr voluminöser Niederschlag, der, auf ein Filter gebracht und gehörig ausgewaschen, das bekannte Algarothpulver ist, und nach Grouvelle aus 2 Atomen Antimonoxyd und 1 Atom Antimonchlorür besteht. Lässt man dagegen den voluminösen Niederschlag, statt ihn zu filtriren, dreissig oder vierzig Stunden lang in derselben Flüssigkeit, worin er sich bildete, stehen, so wird er sich beträchtlich zu Boden setzen, und in eine dicke krystallinische Schicht verwandeln. Man schüttet nun das darüber stehende Wasser ab, bringt ihn auf ein Filter und süsst ihn drei bis vier Mal mit destillirtem Wasser aus, worauf man ihn bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Die so erhaltenen Krystalle sind kleine prismatische, weisse und glänzende Nadeln, die durch Sieden mit Wasser, durch längeres Aussüssen und durch kohlensaure Alkalien in reines Antimonoxyd zersetzt werden. Sie sind vollständig in Weinsteinsäure löslich, und schmelzen bei einer Temperatur, wie sie durch eine gewöhnliche Weingeistlampe hervorgebracht wird, wobei sie den grössten Theil ihrer Chlorverbindung, so wie einige unbedeutende Spuren von Salzsäure, welche Chlorür aufgelöst enthalten, entweichen lassen.

Um sie zu analysiren, wählte ich eine ziemlich einfache Methode. Ich liess nämlich eine bestimmte Menge gut getrockneten Antimonoxychlorürs, mit einer ganz reinen Auflösung von kohlensaurem Kali sieden, bestimmte dann das Chlor, welches in der alkalischen Auflösung enthalten war (dieselbe war vorher mit Salpetersäure sauer gemacht), durch salpetersaures Sil-

ber, und fand aus dem Rückstande das Antimonoxyd des Oxychlorürs, so wie die dem abgeschiedenen Chlor entsprechende Menge Oxyd. Die Richtigkeit des hierbei erhaltenen Resultates suchte ich durch ein anderes weniger einfaches Verfahren zu bestätigen. Zu diesem Behufe erhitzte ich eine bestimmte Menge Antimonoxychlorür über einer Spirituslampe in einer krumm gebogenen Röhre, deren verschlossenes Ende zu einer Kugel ausgeblasen war. Der grösste Theil der Chlorverbindung condensirte sich in dem kalten Theile der Röhre, die ich von der Kugel getrennt hatte. Dieses Chlorür löste ich in Salzsäure, und schlug das Antimon daraus durch Zinn nieder; was in der Kugel geblieben war, wurde in Weinsteinsäure aufgelöst, und darauf mit salpetersaurem Silber versetzt. Das metallische Antimon einerseits, und das Chlorsilber andrerseits gaben mir die in dem analysirten Antimonoxychlorür enthaltene Menge Chlorür, welche auch vollkommen mit der durch kohlensaures Kali gefundenen, übereinstimmte.

Drei Analysen mit kohlensaurem Kali gaben folgende Resultate:

I.	Chlorür	24,72
	Oxyd	75,27
II.	Chlorür	25,30
	Oxyd	75,10
III.	Chlorür	25,19
	Oxyd	74,48.

Zwei andere Analysen, wobei die Substanzen geschmolzen wurden, gaben:

I.	Chlorür	25,50
II.	Chlorür	25,38.

Die Mittelzahl aus den drei Analysen durch kohlensaures Kali, ist:

		Der Berechnung nach
Antimonoxyd	74,51	74,54
Antimonchlorür	25,70	25,46
	100,21	100,00.

Hat man Schwefelwasserstoff mittelst nur wenig verdünnter Salzsäure und Schwefelantimon bereitet, so wird man bemerken, dass die über der noch unzersetzten Schwefelverbindung stehende Flüssigkeit beim Erkalten roth wird. Bringt man dieselbe in sehr viel Wasser, so wird ein gelblicher sehr voluminöser Niederschlag entstehen, welcher nach Verlauf einiger Tage sich in eine dünne Schicht kleiner Krystalle von schön rother Farbe verwandelt. Diese Krystalle sind nichts anderes, als Oxychlorür, gefärbt durch veränderliche Mengen Schwefelantimon. Unnütz wäre es, hier bestimmte Verhältnisse zwischen dem Antimonoxychlorür und dem Schwefelmetall suchen zu wollen. Vier Analysen, die ich mit vier verschiedenen Proben anstellte, gaben mir immer verschiedene Mengen des Schwefelmetalls, welche jedoch nie 2 p. C. übere stiegen. Auch ohne Analyse ist es leicht schon durch mi-

kroskopische Beobachtungen darzuthun, dass die Färbung der Krystalle von einer fremden, nicht gleichmässig in derselben vertheilten Substanz herrührt.

Es ist mir angenehm, diese Beobachtung bekannt machen zu können, um Chemikern dadurch einen Zeitverlust zu ersparen, den sie durch die Untersuchung einer Substanz haben könnten, deren äusseres Ansehen, so wie die Umstände, unter denen sie sich bildet, eine Analyse zu fordern scheinen.

Fermentol, eine neue vegetabilische Substanz; entdeckt

von

A. W. Buechner.

(Buchn. Repertor. 2. R. Bd. III. p. 299.)

Ich beschäftige mich seit geraumer Zeit damit, wo möglich jenes Stoffes habhaft zu werden, welchem der Traubenwein, hauptsächlich unsere Rheinweine, das Erheiternde, Belebende, Wohlthuende verdankt, und welches nach meiner vorgefassten Meinung während der Gährung des Traubensaftes neben der Bildung des Weingeistes gleichzeitig entsteht, bei der zur Destillation des Weingeistes nöthigen Temperatur modificirt wird und beim Altern des Weines in jenes Wesen übergeht, welches in dem Weine unter dem Namen: *Bouquet* bekannt ist; und dieses auch aus andern Substanzen nachzubilden. Die dabei gemachten Erfahrungen machten es wünschenswerth, eine Menge frischer Blumen unter mancherlei Verhältnissen zu behandeln. So wurden frische flor. Tiliae, Colchici, Verbasci, Convallariae maj., Hyperici perf., Antirrhini Lin. und manche andere mit Wasser erst dann destillirt, nachdem sie 6 — 8 Tage vorher damit eingeweicht gestanden hatten.

So kam ich nun vor einigen Wochen auch auf die Idee, frisches, zerschnittenes Tausendguldenkraut derselben Behandlung zu unterwerfen. Schon nach 12stündigem Stehen nahm ich einen merklichen Geruch wahr, den das Kraut vorher nicht hatte, der sich binnen 48 — 60 Stunden fortwährend vermehrte, sodann sich allmählig wieder verlor. Ich destillirte daher nach 48stündiger Maceration einen Theil (24 Pf.) von dem Auszuge ab, goss das Destillat wieder in die gereinigte Blase zurück und liess nun 2 Pf. davon abziehen, worin sich alles Flüchtige concentrirte.

Die mit dem Destillate angestellten Versuche zeigten, dass weder eine flüchtige Säure, noch eine flüchtige Basis im Spiel sei, sondern, dass ich es mit einem ätherischen Oele zu thun habe.

Wird nämlich das conc. wässerige Destillat mit gleichen Theilen absoluten Alkohols geschüttelt, so wird es vollkommen hell. Mit einem fetten Oele geschüttelt, nimmt das überschwimmende Oel sehr viel des Geruches und Geschmackes an. Dasselbe ist auch der Fall mit einem ätherischen Oele. — Eine Auflösung des Jodstärkmehls wird davon bald entfärbt, und die

grüne Auflösung des mangansauren Kalis augenblicklich braun gefärbt.

Interessanter ist der von Liebig darüber angestellte Versuch. Bringt man nämlich in etwas dieser Flüssigkeit ein wenig salpetersaures Silber und verhältnissmässig reines, flüssiges Ammoniak, und erwärmt ein wenig, so erfolgt die Reduction des Silberoxydes sehr leicht und auf sehr auffallende Weise, wesshalb Liebig, dem ich jedoch die Darstellung dieser Flüssigkeit nicht anzeigte, dieselbe für ein Zersetzungsproduct des Aldehydkalis hielt.

Um die Richtigkeit meiner Ansicht über die Gegenwart eines ätherischen Oeles in diesem Destillate zu bestätigen, suchte ich mir noch so viel als möglich von dem Kraute zu verschaffen, und auf obige Weise zu behandeln, wodurch es mir gelang, etwa 20 Tropfen eines grünlichen, dünnen äther. Oeles zu erhalten, welches den Geruch und den Geschmack des wässerigen Destillates im höchsten Grade besass.

Schon das wässerige Destillat bringt äusserlich (durchs Riechen u. s. w.) und innerlich sehr heftige, jedoch keine giftigen Wirkungen hervor, indem ich tagelang in damit sehr stark angeschwängerter Atmosphäre zubrachte, ohne Nachtheil für die Gesundheit zu spüren.

Ich nenne dieses Oel: Fermentol (Fermentoleum), und das wässerige conc. Destillat: Solutio Fermentolei.

Wird sich später ein zweites Fermentol finden, dann lässt sich dieses Fermentoleum Centaurii nennen. Es ist ein Product, indem es sich weder aus dem frischen Kraute unmittelbar destilliren, noch aus dem eben getrockneten darstellen lässt. Ich glaube, dass diese Erscheinung dem Benzoylwasserstoff analog erklärt werden muss. In diesem Falle wäre Fermentoylwasserstoff richtiger, und ein Fermentoyl, Chlorfermentoyl und Fermentoylsäure ständen noch zu erwarten. Ich habe das Oel selbst Herrn Liebig zugesendet, um über diese Ansicht zu entscheiden.

Mehrere Aerzte versprechen sich viele Wirkungen davon beim Scheintode, bei Ohnmachten, Kopf- und Zahnweh, Gicht und Rheumatismus, Staarkrampf, Augenschwäche, kalten Geschwülsten und dergleichen; je nach Umständen innerlich und äusserlich angewendet, ja selbst in der Cholera wegen der ausserordentlichen Aufregung, die wenige Tropfen davon erzeugen.

Die Entdeckung ist jedenfalls eine neue Acquisition für die Phytochemie — nicht unwichtig desshalb, weil mit derselben eine neue Bahn, unbekannte Verbindungen zu entdecken, vorgezeichnet ist.

Thierchemie.

I.

Entomologisch-chemische Untersuchung des sogenannten Mistkäfers (Blaps oblusa Fab.),

von

E. G. Hornung und Dr. L. F. Bley.

A. Entomologischer Theil.

Dieser Käfer gehört zur Abtheilung der Coleoptera heteromera. Der ganze Käfer ist schwarz, matt glänzend, beinahe einen Zoll lang, und nähert sich in seinem Bau den Laufkäfern. Der Kopf ist hervorgestreckt, gegen den Mund verschmälert, hinter der Einfügung der Fühler am breitesten, kaum gewölbt, dicht punctirt, mit einem deutlichen abgekürzten Quereindruck vorn auf der Stirn; die Oberlippe breit-viereckig, lang hervorragend, abwärts gerichtet, etwas ausgerundet, mit braunrothen, langen Borstenhaaren gewimpert. Die Augen halbmondförmig, schmal. Die Fühler reichen kaum bis zur Hälfte des Brustschildes, das erste und zweite Glied ist kurz, das dritte am längsten, verkehrt kegelförmig, das vierte bis siebente kurz mit verschmälerter Basis, das achte bis zehnte fast kugelicht, das letzte gegen die Spitze stark verschmälert; die letzten vier schwarzbraun mit einzelnen abstehenden, bräunlichen Haaren besetzt. Das Halsschild breit-viereckig, vorn ausgerundet, mit stumpflichen, niedergebogenen Vorderecken; die Seiten sanft zugerundet, an der Basis fast gerade abgestutzt, fein gerundet, oben flach gewölbt, dicht punctirt, mit einer sehr flachen Längsrinne. Das Schildchen sehr kurz, breit dreieckig, fein bräunlich behaart. Die Flügeldecken vorn we-

nig breiter, als das Halsschild, gegen die Mitte erweitert, nach hinten zu verschmälert, in einem kurzen, zweitheiligen Fortsatz auslaufend, oberhalb gewölbt, ledernarbig, punctirt, zusammengewachsen. Der Seitenrand der Flügeldecken scharf hervortretend, unterhalb umgeschlagen, und an den Unterleib genau anschliessend, unpunctirt. Der Unterleib schwarz oder braunschwarz, ledernarbig. Die Füsse lang, stark, ledernarbig punctirt, die Schenkel nach der Spitze verdickt, die Schienen und Fussglieder mit braunen Borstenhaaren besetzt.

Dieser Käfer lebt in Schmuzwinkeln, Kellern, unter Steinen u. s. w., gewöhnlich einzeln, und wir verdanken nur der Gefälligkeit eines Freundes die erforderliche grössere Menge, welche er zufällig in einem Stalle zu fangen Gelegenheit hatte. Die Hände wurden bei diesem Fange von dem Safte, welchen der Käfer von sich gab, lebhaft roth gefärbt, welche Farbe sich mit blossem Wasser nicht entfernen liess. Er verbreitet einen sehr widerlichen Geruch, wie auch die übrigen, bei uns einheimischen Arten dieser Gattung, welche sämmtlich sehr nahe verwandt sind.

B. Chemischer Theil.

Die Käfer wurden zuerst in die, dem äusseren Ansehen nach übereinstimmenden Theile zerlegt, so dass die ganze äussere Hülle für sich, und wiederum die Eingeweide für sich der Einwirkung der chemischen Lösungsmittel ausgesetzt werden konnten, wonach denn diese chemische Untersuchung in zwei Haupttheile

a) die der Hülle (hornartige Theile) und
b) die der inneren Organe, zerfällt.

a) Zerlegung der Hülle.

1) Ausziehung mit kaltem Wasser.

Die Flügeldecken, Bauchdecken, Kopfschilder, Halsschilder und Beine wurden fein zerstückt, von allen Eingeweiden befreit, der Einwirkung des kalten destillirten Wassers ausgesetzt, welches man unter fleissigem Umschütteln einige Tage lang stehen liess, und es so oft durch eine neue Portion ersetzte, als es sich noch gefärbt zeigte. Dieser kalte, wässrige Auszug, welcher wenig Färbung zeigte, ward aufgekocht, wobei sich eine Menge weisslicher Flocken ausschieden, die,

auf einem Filter gesammelt, sich wie thierisches Eiweiss verhielten und weiter unten als A. näher beschrieben werden sollen. Die wässrige Flüssigkeit liess beim Abdunsten ein rothbräunliches Extract zurück, welches als Osmazom mit salzsaurem Kalk, Spuren von phosphorsaurer Talkerde, und salzsaurem Natron erkannt wurde B. Die Hälfte wurde mit essigsaurem Bleioxyd behandelt. Der erhaltene Niederschlag BB. ward in Wasser zerrührt, mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt, mit Kali versetzt und sodann mit Schwefelsäure übergossen und der Destillation unterworfen, wobei Ameisensäure erhalten wurde.

Diejenige Flüssigkeit, aus welcher mit essigsaurem Blei der Niederschlag gefällt war, ward ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt, sodann mit Kali versetzt. Ein Theil dieses Salzes der Destillation unterworfen unter Zusatz von Schwefelsäure, lieferte ebenfalls Ameisensäure. Der andere Theil des Salzes mit Wasser zur Breiconsistenz angerührt, und mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, gab einen Niederschlag, den man für Harnsäure halten musste, und welcher sich unter F. näher betrachtet findet.

2) Ausziehung mit heissem Wasser.

Die mit kaltem Wasser behandelten hornartigen Theile wurden mit kochendem ausgezogen, so lange dieses noch etwas aufzulösen vermochte. Die erhaltene Extractbrühe liess man sehr behutsam abdunsten, wobei sich eine graue Substanz abschied, welche durch ein Filtrum entfernt, als schwarzer Farbstoff erkannt wurde und unten näher beschrieben werden soll. Das Decoct gab ein braunes Extract, mit einer Schicht gelbbraunen Stoffes. Dieses Extract war fast trockener Consistenz, und wurde mit Aether digerirt, der ein gelbbraunes Harz auflösete, welches unter C. weiter erwähnt ist. Der nicht vom Aether aufgenommene Theil des Extracts ward mit Alkohol ausgezogen, welches Extract, nach dem Abdunsten durch Behandlung mit Wasser in zwei Theile zerfiel, einen löslichen, Osmazom, der unter B., und einen unlöslichen, Harz, der unter C. sich näher beschrieben findet. Der vom Aether und vom Alkohol nicht aufgenommene Theil des wässrigen Auszuges liess bei der nochmals vorgenommenen Behandlung mit Wasser

einen darin unlöslichen Theil zurück, dessen unter D. als verhärteten Eiweissstoffes näher gedacht werden soll, während der im Wasser lösliche Antheil sich wie Osmazom mit salzsaurem Natron und Kalk verhielt; jedoch zeigte sich die Auflösung stark geröthet, weshalb ein Antheil mit Kali versetzt, filtrirt, abgedunstet und mit verdünnter Schwefelsäure destillirt wurde, wobei man Ameisensäure erhielt, die weiter unten nach ihren Eigenschaften beschrieben ist. Siehe E.

3. Behandlung mit Aether.

Die mit kaltem und heissem Wasser ausgezogenen Hüllen der Käfer wurden mit Schwefeläther behandelt, welcher ein, theils grün, theils roth, gefärbtes Extract lieferte. Alkohol nahm aus demselben ein rothbraunes Harz auf, dessen unter G. weitere Erwähnung geschehen ist.

Ungelöst war eine kleine Menge eines grünlich-braunen Oeles geblieben, von welchem in den Eingeweiden eine grössere Portion gefunden wurde.

4. Behandlung mit Alkohol.

Nach der Extraction mit Aether wurden die rückständigen Theile mit kochendem absolutem Alkohol behandelt. Man erhielt eine rothbraune Tinctur, welche eine kaffeebraune Masse nach dem Abdunsten hinterliess. Diese Masse ward mit destillirtem Wasser digerirt, welches eine kleine Menge Osmazom aufnahm. Ungelöset blieb ein Harz von brauner Farbe, das, mit I bezeichnet, einstweilen bei Seite gestellt wurde und dessen Verhalten weiter unten angeführt werden soll.

5. Behandlung mit Aetzammoniak.

Obschon die hornartigen Theile mittelst Wasser, Aether und Alkohol erschöpft waren, so erschienen dieselben doch noch stark gefärbt, und keineswegs bis zur Faser aufgelöst. Der so erhaltene, beim Abdunsten zurückgebliebene Stoff musste, seinem Verhalten nach, als thierischer brauner Farbstoff, K., angesehen werden.

6. Behandlung mittelst Essigsäure

lieferte ein braunes Harz mit einer Spur Wachsstoff. S. I, L.

7. Behandlung mit Aetzkali.

Ein Versuch mittelst Salzsäure auf die rückständige Thier-

faser, welche noch immer mit Farbstoff beladen war, den sie sehr hartnäckig zurückhielt, einzuwirken, führte zu keinem genügenden Resultate, da sich in dem salzsäurehaltigen Wasser fast nichts löste, weshalb denn zu einer Digestion mit ätzkalkhaltigem Wasser geschritten werden musste. Es zeigte sich eine sehr kräftige Einwirkung dieses Lösungsmittels: denn die hornartigen Theile wurden erweicht und verloren viel an Farbstoff. Das erhaltene Extract wurde als mit Farbstoff verschoner thierischer Faserstoff betrachtet. Es waren noch 116 Gran der Hülle des Käfers zurückgeblieben, welche später zur Einäscherung benutzt wurden.

b. Zerlegung der Eingeweide.

1. Mittelst kalten Wassers.

Die Eingeweide, in kleinen länglichen und rundlichen Säckchen bestehend, lieferten beim Zerstücken einen flüssigen Saft, welcher mit den festen Theilen zugleich mit kaltem Wasser fleissig geschüttelt wurde. Die Flüssigkeit wurde mehrmals erneuert. Beim Filtriren durch ein nasses Filtrum blieb ein grünbraunes Oel zurück, dessen Eigenschaften sich unter II. beschrieben finden.

Beim Kochen der filtrirten Flüssigkeit schied sich Eiweissstoff aus, welcher sich, wie der schon oben gedachte, verhielt, also nicht weiter beschrieben zu werden braucht.

Die rückständige Flüssigkeit gab beim Verdunsten nur eine kleine Menge Extracts.

Eine versuchte Behandlung mit siedendem Wasser gab kein genügendes Resultat, indem dasselbe nichts weiter auflösete; daher man zur

2. Behandlung mit Aether

schreiten musste. Der ätherische Auszug stellte eine gelbe Tinctur dar, welche nach dem Abdunsten einen Rückstand von krebsbrauner Farbe hinterliess, mit starkem durchdringendem Geruch begabt. Es verhielt sich dieser Rückstand wie ein fettes Oel, siehe unter X. Bei der Destillation mit Wasser gab dasselbe eine Spur eines ätherischen Oeles von hellgelber Farbe und dem durchdringenden Geruche des Käfers. Die Menge dieses letzteren war jedoch so gering, dass weitere Versuche damit nicht angestellt werden konnten.

3. Behandlung mit absolutem Alkohol

lieferte eine Tinctur, welche nach dem Verdunsten eine braune Masse hinterliess, auf welcher einige Tropfen ölartiger Substanz wahrzunehmen waren, welche sich durch Schütteln mit Aether entfernen liessen, und nach dessen Abdunstung eine kleine Menge eben desselben Oeles lieferten, dessen in voriger Abtheilung gedacht worden ist. Wasser nahm aus dem von den übrigen Theilen entfernten alkoholischen Extracte eine kleine Menge Osmazom auf, dessen Eigenschaften weiterhin erwähnt werden sollen, und liess dagegen ein braunes Harz zurück, von dem unter N. nähere Mittheilung gemacht werden soll.

4. Behandlung mit Essigsäure

lieferte nur eine sehr kleine Menge eines gelben Extracts, aus dem Wasser eine Spur Osmazom löste, während dem das Andere als ein zimmtbraunes Harz zurück blieb, welches in der Flamme schmolz, und vom Aether aufgenommen wurde, aber zu wenig betrug, als dass sich weitere Versuche hätten anstellen lassen.

5. Behandlung mit Aetzammoniak.

Der von der Ausziehung mit Essigsäure gebliebene ungelöste Rückstand der Eingeweide wurde mit verdünnter Aetzammoniakflüssigkeit ausgezogen. Es blieb ein dunkel kaffeebraunes Extract nach dem Abdunsten zurück, welches mit Wasser behandelt an selbiges etwa zwei Dritttheile seines Gewichtes abgab, welches sich wie Osmazom verhielt. Die rückständige, ungelöste Portion wurde von Alkohol aufgenommen, und besass die Eigenschaften des schon oben erwähnten braunen Harzes.

6. Behandlung mit Aetzkali.

Nach dem Ausziehen mit Aetzammoniak war nur eine kleine Menge häutiger Substanz zurückgeblieben, welche von verdünnter Aetzkalilauge gänzlich aufgelöst wurde, damit eine bräunliche Extractbrühe gab, die bei der Sättigung mit verdünnter Schwefelsäure einen bräunlichen Stoff absonderte, welcher hart und spröde erschien, in Wasser, Alkohol, Aether unlöslich war, auch von verdünnten Säuren nicht aufgenommen wurde, wohl aber wieder von Aetzkali- wie Aetznatrumlauge, und auch von Aetzammoniak. In der Flamme gab dieser Stoff

einen Geruch den verbrennenden Knochen ähnlich. Ich weiss von diesem Stoffe keine andere Rechenschaft zu geben, und sehe ihn für thierischen Faserstoff an, der durch die heftige Einwirkung des Kaliumoxydhydrats eine theilweise Zersezzung (Verkohlung?) erlitten haben musste.

7. Einäscherung.

Jetzt waren noch 116,0 Gran der hornartigen Hüllensubstanz der Käfer zurückgeblieben, wovon 100 Gran eingeäschert wurden, welche 7,0 Gran einer grauen Asche zurückliessen. Dieselbe wurde mit Wasser ausgezogen, filtrirt, und dieser Auszug verdunstet gab 1,5 Gran eines alkalisch und bitterlich schmekkenden Salzes, welches mit Säuren übergossen aufbrauste, mit schwefelsaurem Silber einen gelben Niederschlag lieferte, mit essigsaurem Blei aus diesem Niederschlage gefällt ein polyedrisches Kügelchen lieferte, mit Barytsalzen einen Niederschlag gab, welchen Salpetersäure nicht aufzulösen vermochte, aber weder durch Weinsteinsäure, noch durch Platinchloridlösung, noch sauerkleesaures Ammoniak, und basisch-phosphorsaures Ammoniak gefällt wurde, weshalb diese 1,5 Gran für kohlensaures, phosphorsaures und schwefelsaures Natrum zu halten sind, die Menge der beiden letzteren am kleinsten. Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit Salpetersäure behandelt. Die Lösung gab mit salpetersaurem Silber, nach vorsichtigem Abstumpfen mit Ammoniak, noch einen gelblichen Niederschlag, mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen, mit phosphorsaurem Ammoniak ebenfalls einen solchen, beim grösseren Zusatz von Aetzammoniak einen gelbröthlichen, der in Salzsäure aufgelöst und vorsichtig abgestumpft mit eisenblausaurem Kali einen blauen Niederschlag gab. In der rückständigen Flüssigkeit, welche nach dem Filtriren durch Abdunsten concentrirt worden war, brachte hydrothionsaures Ammoniak einen fleischrothen Niederschlag zuwege. Sonach waren in der sauren Lösung aufgenommen, phosphorsaurer Kalk, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxydul, welche 4,75 Gran betragen mussten, da der in der Säure unlösliche Rückstand nach dem Abwaschen und Ausglühen 0,75 Gran wog, welcher in Kieselerde bestand.

Prüfung eines alkoholischen Auszugs, welcher durch Aufbewahrung der Käfer unter Alkohol entstanden war.

Derjenige schwache Alkohol, in welchem die Käfer nach ihrem Fange von jenem Freunde aufbewahrt wurden, besass eine dunkelrothe Farbe; am Boden und an den Seitenwänden des Glasgefässes hatte sich eine weissliche Substanz abgelagert, welche einstweilen mit X bezeichnet bei Seite gestellt wurde. Beim Filtriren der rothen alkoholischen Flüssigkeit blieb auf dem Filter ein braunrother Stoff zurück, aus welchem Alkohol nur Farbstoff aufnahm. Kaltes Wasser nahm den Stoff auf, jedoch nur in geringer Menge, heisses löste ihn dagegen nicht, Essigsäure auch nicht, Aetzammoniak und Aetzkali reichlich, Säuren schlugen ihn mit grauer Farbe nieder. Die kalte wässerige Auflösung wurde durch Gallustinctur, wie durch salpetersaures Quecksilber niedergeschlagen. In der Flamme verbrannte die Substanz mit dem Geruche verbrennender Knochen. Wird als thierisches Eiweiss zu betrachten sein, als welches auch jene mit X bezeichnete Menge sich verhielt. Die rothe, spirituöse Flüssigkeit liess sich mit Wasser mischen, ohne getrübt zu werden. Sie besass den durchdringenden, widerlichen Geruch der Käfer, und färbte die thierische Haut roth. Mit Reagentien verhielt sich dieselbe also:

Kalkwasser bewirkte Trübung, später grauen Niederschlag.

Sauerkleesaures Ammoniak: Trübung.

Salpetersaures Bleioxyd: rothbraunen Niederschlag, wobei die überstehende Flüssigkeit hell und farblos erschien.

Essigsaures Bleioxyd: flockigen, bräunlichen Niederschlag.

Salzsaures Zinn: strohgelben Niederschlag.

Salpetersaures Silber; grauröthlichen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: zimmtfarbenen Niederschlag.

Ein Theil dieses geistigen Auszuges wurde abgedunstet und lieferte eine kaffeebraune Substanz, von glänzender Oberfläche, welche fast geruchlos und von animalisch bitterem Geschmacke war. In der Flamme erfolgte anfangs ein Erweichen des Stoffs, und Ausstossung eines nicht unangenehmen, dem gebratenen Fleische ähnlichen Geruches, beim stärkeren Erhitzen ein thierisch brenzlich ammoniakalischer Geruch. Als

Osmazom anzusehen; etwas weiter unten zu beschreiben. Der rothe Farbstoff schien sich leider leicht zu zersetzen, so dass man denselben nicht isolirt abzusondern vermochte, weshalb noch ein eigener Versuch darauf zu unternehmen ist. Ein anderer Theil des rothen, alkoholischen Auszugs wurde unterdessen, mit destillirtem Wasser versetzt, einer Destillation unterworfen. Das Destillat besass denselben durchdringenden Geruch des Auszugs. Oel sonderte sich daraus nicht ab, auch nicht, als dasselbe mit Kochsalz geschüttelt wurde, was bei der Gegenwart des Weingeistes nicht befremdend sein konnte. Es ergab sich jedoch das Vorhandensein des ätherischen Oeles, was freilich schon oben dargethan wurde. Bei der Destillation hatte sich aus der rückständigen Flüssigkeit in der Retorte ebenfalls jener vorhin erwähnte weisse flockige Stoff abgeschieden, der oben als Eiweissstoff betrachtet ist.

Wir gehen jetzt zu der näheren Betrachtung der einzelnen Bestandtheile über.

A. Thierisches Eiweiss.

Farbe: gelblich-weiss; Form: dünne Blättchen darstellend; in der Flamme nicht schmelzend, wohl aber anfangs etwas erweichend, dann unter dem Geruche des brennenden Horns verkohlend. In heissem Wasser fast gar nicht löslich, dagegen reichlicher in kaltem. Die Lösung wurde niedergeschlagen von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Gallustinctur; Alkohol und Aether lösten nichts davon auf. Aetzammoniak bewirkte Lösung. Schwefelsäure bewirkte Verkohlung; Salpetersäure Bildung einer bitteren Substanz.

B. Osmazom.

Diese, wie es scheint, in den Käfern häufig vorkommende Substanz besass folgende Eigenschaften:

Farbe rothbraun, Oberfläche glänzend, hygroskopisch, ohne Geruch. Geschmack aromatisch, nicht bitter. In Wasser und verdünntem Weingeist löslich. Gallustintur bewirkte in der wässerigen Lösung einen grauen, sehr reichlichen Niederschlag, über welchem nach einiger Zeit die fast wasserhelle Flüssigkeit erschien. Quecksilbersublimat gab schmuzig-rothen, flokkigen Niederschlag, auch andere Quecksilbersalze, Silbersalze und Bleisalze gaben Niederschlag. Ueber der Flamme gelinde

erwärmt, einen nicht unangenehmen, dem gebratenen Fleische ähnlichen Geruch gebend, beim stärkeren Erhitzen einen thierisch-brenzlich-ammoniakalischen entwickelnd, dabei aufblähend, mit Flamme brennend, unter Ausstossen eines grauen Rauchs, ohne Russabsatz verkohlend und einäschernd, und eine kleine Menge phosphorsauren Kalk und kohlensaures Natrum haltende Asche gebend.

C. Gelbbraunes Harz.

Farbe gelbbraun, Oberfläche glänzend. Consistenz trocken. In der Flamme mit harzigem, aromatischem Geruche verbrennend unter Entwickelung von Dämpfen, welche zum Husten reizten, dann aufblähend, eine netzförmige Kohle und erdige Asche gebend. Alkohol sowohl als Aether und ätherische Oele lösten dieses Harz auf.

D. Verhärteter Eiweissstoff.

Farbe braun, Consistenz pulverförmig, in der Flamme nicht schmelzend, unter Horngeruch verbrennend, in kaltem Wasser nur in kleinen Spuren löslich, in heissem gar nicht. Die wässerige Lösung wurde durch Gallustinctur und Quecksilbersalze getrübt. In Aetzammoniak löste sich die Substanz reichlicher, doch immer nicht leicht.

E. Ameisensäure

erschien wasserhell mit eigenthümlichem stechendem Geruche, saurem Geschmacke; zersetzte salpetersaures Quecksilber, wenn sie damit erwärmt wurde.

F. Harnsäure

einen boraxsäureähnlichen, fein-krystallinischen Niederschlag darstellend, sehr leicht, ohne Geruch und Geschmack. Im Feuer eine leichte Kohle gebend, beim anhaltenden Glühen keinen Rückstand hinterlassend.

G. Rothbraunes Harz.

Vom Geruche und Geschmacke des Phyllochlors; im Aether und Alkohol löslich, doch ziemlich schwierig, ebenso in Aetzammoniak; durch Wasser aus diesen Lösungen niederfallend. In der Flamme schmelzend, unter fettigem, harzähnlichem Geruche verkohlend, ohne mit Flamme zu brennen.

H. Fettes Oel.

Farbe gelblich braun, Geschmack mild, dabei etwas aromatisch, Geruch einigermaassen der Wurzel des Baldrian ähnlich, unangenehm; Consistens des Ricinusöls. Auf Papier getröpfelt Fettflecke machend, welche in der Wärme nicht verschwanden. In Aether leicht und gänzlich löslich. In Alkohol in kleiner Menge löslich. In Schwefelalkohol leicht und reichlich löslich. Mit fetten und ätherischen Oelen leicht mischbar. Mit Aetzammoniak- und Aetzkalilösung seifenartige Gemische gebend. Concentrirte Schwefelsäure färbte das Oel dunkel.

I. Braunes Hars.

Mit Ausnahme der rothbraunen Farbe, welche hier kaffeebraun erschien, mit dem obengedachten, rothbraunen Harze übereinstimmend.

K. Brauner Farbstoff.

Schwarzbraun glänzend wie Humus, Geruch etwas ammoniakalisch, Geschmack salzig und unangenehm leimartig. Im Platinlöffel über die Flamme gebracht, anfangs schmelzend, dann einen gelblichen Rauch wie sublimirter Schwefel gebend, jedoch blos ammoniakalisch riechend, eine, leichte Kohle und phosphorsauren Kalk haltende Asche gebend. In Wasser in geringer Menge löslich, ebenso in Alkohol, in Aether nicht löslich, in Aetzammoniak leicht löslich; in Aetzkali leicht löslich mit rothbrauner Farbe, beim Zusatz von Säuren in wolkiger Gestalt ausgeschieden; weder in fetten noch ätherischen Oelen löslich. In Schwefelsäure schnell löslich. In Salpetersäure reichlich löslich, unter Zusatz von Kali in Gestalt brauner Flocken ausgeschieden.

L. Wachsstoff.

Auf dem essigsauren Auszuge wurde nach dem Uebergiessen mit heissem Wasser ein wachsartiges Häutchen schwimmend gefunden, welches das Ansehen und den Geschmack des Bienenwachses besass, aber in zu geringer Menge aufgefunden wurde, als dass sich hätten ausgedehntere Versuche anstellen lassen.

M. Aetherisches Oel.

Die Gegenwart eines ätherischen Oeles musste nach dem tarken Geruche dieser Käfer schon vor der Analyse als wahr-

scheinlich erscheinen, und wirklich wurde das Vorhandensein eines solchen auch durch die Destillation eines Theiles des durch die Auszüge mit Aether erhaltenen fetten Oeles bestätigt, indem einige Tropfen eines wenig gelblich gefärbten flüchtigen Oeles erhalten wurden, welches in Aether sich auflöslich zeigte.

N. Braunes Harz der Eingeweide.

Farbe dunkelbraun, an den Zähnen klebend, von aromatischem Geschmack, in der Flamme unter Harzgeruch verbrennend, in Alkohol, in fetten und ätherischen Oelen löslich, in Aether unlöslich.

O. Zimmtbraunes Harz.

Sich wie das vorstehende Harz verhaltend, aber in der Farbe abweichend.

P. Rothbrauner Farbstoff.

Dieser rothbraune Farbstoff war von den lebenden Käfern bei dem Fange derselben abgesondert, und zeigte sich auf der Haut der Hand als ein dünner, rother Ueberzug, welcher sich durch Waschen mit blossem Wasser nicht entfernen liess, und keine Schärfe besass, und sich auch bei der Analyse der schwachen, weingeistigen Flüssigkeit, in der die Käfer aufbewahrt waren, zeigte. Man fand ihn in dieser Flüssigkeit aufgelöst; der er eine dunkelbraunrothe Färbung ertheilt hatte. Leider gelang es nicht, diesen Farbstoff rein für sich darzustellen; als man einen Theil dieser rothen Flüssigkeit behutsam abdunsten liess, erhielt man ein rothbraunes Extract von glänzender Oberfläche, welches hygroskopisch war, keinen Geruch besass, aber einen aromatischen, nicht bitteren Geschmack. Dieses Extract enthielt Harz und Osmazom. Gern hätten wir noch eine Portion dieser Käfer für die weitere Erforschung dieses Farbstoffs verwendet, allein das in diesem Jahre im Allgemeinen seltnere Vorkommen der Käfer liess uns für jetzt noch nicht dazu gelangen, diese Versuche fortzusetzen, welches zu thun wir uns bis zu einem günstigen Fange dieser Käfer vorbehalten.

Q. Wasser

müssen wir deshalb mit zu den Bestandtheilen zählen, weil es wohl überhaupt in allen Thierkörpern vorkommen möchte, und

weil uns die Gewichtsverluste, welche einzelne Theile ergaben, wenn sie vor der Analyse gewogen wurden, und man nun nachher die Eduete summirte, die Annahme des Wassers um so wahrscheinlicher machten.

Zusammenstellung der Resultate.

Eiweissstoff.

Osmazom, mit salzsaurem Kalk und Natron und phosphorsaurer Talkerde.

1) Gelbbraunes Harz.
2) Rothbraunes Harz.
3) Kaffeebraunes Harz.
4) Zimmtbraunes Harz.
5) Mildes fettes Oel.
6) Aetherisches Oel.
7) Brauner Farbstoff.
8) Thierischer Faserstoff mit Farbstoff.
9) Ameisensäure.
10) Harnsäure.
11) Rother Farbstoff.
12) Wachsstoff.
13) Thierische Faser.
14) Wasser.

Zwar hatten wir bei der Analyse überall die Gewichtsmengen bestimmt, hielten die Mittheilung derselben aber deshalb von keinem Werthe, weil wir versäumt hatten, die ganze Menge der zur Untersuchung angewendeten Käfer zu wiegen, was freilich auch deshalb kein sicheres Resultat geliefert haben würde, weil wir sie nicht im lebenden Zustande, sondern getödtet unter Weingeist empfingen.

II.

Prüfung eines dunkelgrünen Kupfersalzes, welches sich an den zum Durchbohren der Käfer gebrauchten Nadeln von Donacien abgesetzt hatte,

von

Dr. L. F. Bley und E. G. Hornung.

Wir besassen eine grosse Zahl von Doubletten verschie-

dener Arten von Donacien, die wir als überflüssig beseitigen wollten, um die Nadeln anderweitig zu verwenden, und benutzten diese Gelegenheit, das Kupfersalz, welches sich besonders bei den Donacien an den Nadeln, mit welchen sie aufgespiesst werden, ansetzt, zu sammeln, um es zu einer chemischen Untersuchung zu verwenden. Es bildet an den Nadeln, sowohl oberhalb als unterhalb der Käfer eine dünnere oder dichtere Schicht dieses Salzes von unbestimmter Form und ohne deutliche Krystallisation, welche jedoch dem wohl bewaffneten Auge tafelförmig zu sein scheint. Zuweilen bleibt dieses Salz ein blosser dünner Anflug, zuweilen gestaltet es sich zu einer stärkern Masse, an der man hier und da feine haarförmige Fäden unterscheiden kann, oder es efflorescirt auch in haardünnen Röhren, die in zarten Bogen um die Nadel herumgestellt sind. Dass der Hauptbestandtheil dieses Salzes ameisensaures Kupfer sein würde, liess sich vermuthen, es zeigte sich jedoch auch ein Oelgehalt in dem Salze, denn es machte auf dem Papiere Oelflecken. Die Donacien, welche hierzu verwendet wurden, waren besonders Donacia Lemnae s. Donacia simplex F., Donacia sericea L. F., Donacia semicuprea Panz., Donacia menyanthidis und Donacia crassipes. Da wir den Vorsatz haben, später einmal eine genauere chemische Analyse einer oder mehrerer Arten von Donacien zu liefern, so versparen wir die naturgeschichtlichen Notizen bis dahin.

Dieses Kupfersalz, welches bei einzelnen Exemplaren durch den ganzen Körper des Käfers gedrungen war, besass die Farbe des reinen essigsauren Kupfers, z. B. des krystallisirten Grünspans. Ueber die Weingeistflamme gehalten, schmolz dasselbe ohne Verbreitung eines besondern Geruchs, brannte mit grüner Flamme, und hinterliess schwarzes Kupferoxyd mit etwas kohligem Rückstande. Lackmuspapier wurde geröthet, wenn man das Salz angefeuchtet auf das Papier legte. Im Wasser war dasselbe, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Erhitzen nur in geringer Menge löslich, Alkohol nahm nur wenig auf. Essigsäure löste das Salz schnell, Aetzammoniak nicht leicht. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, entband sich ein aromatischer Geruch. Als dieses Kupfersalz gesammelt und in einer kleinen Glasretorte mit verdünnter Schwefelsäure einer Destillation unterworfen wurde, erhielt man

einige Tropfen einer sauren Flüssigkeit, welche Ameisensäure war. Dem oben angeführten Verhalten nach, schien das gedachte Kupfersalz zwischen dem basischen ameisensauren Kupfer und dem einfach ameisensauren Kupfer zu stehen, denn es war schwer auflöslich wie ersteres, aber krystallinisch wie das zweite, brannte im Feuer mit grüner Flamme wie dieses, schmolz, war im Weingeist ein wenig löslich. Vielleicht ist es eine Zusammensetzung dieser beiden ameisensauren Kupfersalze. Von dem Oele, welches sich durch die, auf dem Papiere hervorgebrachten Fettflecken zu erkennen gegeben, vermögen wir für jetzt noch keine genügende Rechenschaft zu geben, und behalten uns dieses zu thun bis zu jenem Zeitpuncte vor, wo wir durch den Fang einer hinlänglichen Menge lebender Donacien in Stand gesetzt werden, eine vollständige Analyse zu unternehmen.

III.

Einige chemische Versuche mit dem Körper des Bandwurmes (Taenia solium L. T. cucurbitina),

von

Dr. L. F. Bley in Bernburg.

Durch einen hiesigen Arzt fand ich Gelegenheit, eine ansehnliche Portion eines Bandwurms zu erhalten, welche durch den einmaligen Gebrauch einer 12 Unzen betragenden Abkochung, aus zwei Unzen Rinde der Granatwurzel, von welcher alle halbe Stunden 2 Unzen genommen wurden, abgegangen war, nachdem der lange fortgesetzte Gebrauch des mit Aether ausgezogenen Oels der Johanniswurzel nichts gewirkt hatte.

Da man über das chemische Verhalten dieses Wurms noch keine Untersuchung besitzt, mir wenigstens noch keine bekannt geworden ist, so hielt ich es der Mühe werth, einige Versuche damit zu unternehmen. Zuerst liess ich eine

Behandlung mit Alkohol

eintreten, weshalb eine Portion des Wurms fein zerschnitten und mit absolutem Alkohol digerirt wurde. Auch nach mehrtägiger Berührung zeigte sich der Weingeist kaum gelblich gefärbt. Beim Abdunsten dieses Auszugs blieb eine kleine Menge eines gelbbräunlichen Extracts zurück. Dasselbe besass

keinen Geruch, einen fettigen Geschmack, zeigte keine Wirkung auf Farbpapier, zerfloss beim Erwärmen über der Flamme, entzündete sich, brannte mit kleiner, nicht russender Flamme, und hinterliess eine lockere Kohle, welche eine erdige Asche gab. Aether nahm die Substanz auf, Aetzammoniak wie Aetzkali ebenfalls; beim Zusatz von Wasser schieden sich weissliche Flocken aus. Kaltes Wasser zeigte keine lösende Wirkung, kochendes nahm eine Spur eines gelblich braunen Stoffes von salzigem Geschmack auf, welches als Osmazom erkannt wurde.

Jene in Alkohol und Aether lösliche Substanz ist als Harz anzusehen.

Behandlung mit Aether.

Die rückständige Portion des Bandwurms wurde der Einwirkung des Schwefeläthers ausgesetzt, der sich auch nach mehrwöchentlicher Einwirkung nicht merklich zu färben vermochte. Beim Abdunsten des filtrirten ätherischen Auszugs blieb eine weisse, stark und unangenehm riechende ölige Substanz zurück, von sehr beissendem Geschmack. Mit Wasser geschüttelt verlor dieses Oel seinen scharfen Geschmack. Das rückbleibende milde fette Oel löste sich in Alkohol auf. Das Wasser, welches die beissende scharfe Substanz aufgenommen hatte, verlor den scharfen Geschmack beim Erhitzen. Es ist sonach wahrscheinlich, dass dieser Stoff ein ätherisches Oel war, welches vermengt mit dem fetten Oele durch Aether aufgenommen wurde.

Behandlung mit kaltem Wasser.

Eine andere Portion des Bandwurms wurde anhaltend mit kaltem Wasser geschüttelt. Diese Flüssigkeit zeigte mit Reagentien versucht dieses Verhalten:

Gallustinctur gab einen geringen flockigen Niederschlag.

Kalkwasser milchigte Trübung, später flockigen Niederschlag.

Quecksilbernitrat und essigsaures Bleioxyd ebenso. Zinnsolution bewirkte ebenfalls Niederschlag, jedoch schwächer.

Silbersalpeter schwachen Niederschlag.

Barytsalze, desgleichen.

Beim Abdunsten hinterblieb eine kleine Menge eines sich wie Eiweiss verhaltenden weissen Stoffes.

Kochendes Wasser nahm von dem Bandwurmkörper nichts auf.

Ausziehung mit Salzsäure.

Der mit Wasser behandelte Wurmkörper wurde der Einwirkung verdünnter Salzsäure ausgesetzt. Als zu einem Theile der abgegossenen Flüssigkeit Kali gegossen wurde, schied sich nichts aus. Beim gelinden Verdunsten des salzsauren Extracts blieb eine kleine Menge eines gelblichen, harten, spröden Stoffs zurück, welcher in Aether, Alkohol und Wasser unlöslich war, und in der Flamme mit dem Geruche verbrennenden Horns verbrannte, welcher wohl nur verhärteter Eiweissstoff ist.

Ausziehung mit Aetzkali.

Der Rückstand von der Behandlung mittelst Salzsäure war eine aufgequollene Masse von gelber Farbe, welche beim Uebergiessen und Schütteln mit verdünnter Kalilösung gänzlich sich auflöste. Beim gelinden Abdampfen wurde eine Salzmasse erhalten, in welcher gelbliche Flocken wahrgenommen wurden. Bei dem Auflösen in Wasser und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, wobei sich ein eigenthümlicher thierisch-ammoniakalischer, entfernt blausäureähnlicher Geruch entwickelte, wurden leider die gedachten Flocken ebenfalls gelöst. Man musste deshalb aufs Neue abdunsten. Beim Wiederauflösen in geringer Menge Wassers schied sich ein gelbbräunlicher Stoff aus, dessen geringe Menge keine nähere Prüfung zuliess, der vielleicht ebenfalls nur verhärtetes Eiweiss sein mag.

Demnach verhält sich der Körper des Bandwurms als unlöslicher thierischer Stoff, mit kleinen Antheilen von Eiweissstoff, Harz, fettem und ätherischem Oel mit ein wenig Osmazom.

IV.

Beiträge zur pathologischen Chemie,

von

J. E. Herberger.

I. Untersuchung eines Nasen-Concrements.

Ein ziemlich bejahrter Mann aus der hiesigen Gegend lei-

det schon seit mehreren Jahren an syphilitischen Nachwehen, die besonders durch allgemeine Schlaffheit sich ausdrücken. Zugleich hatte in seiner Nase ein cancröses Uebel Platz gegriffen, in Folge dessen er die Spitze bereits verloren hat, dem aber nun endlich durch wundärztliche Hülfe, durch anhaltenden Gebrauch des Zittmann'schen Decocts und durch jenen von Calomel Einhalt gethan worden ist. Dagegen vermisst der Patient schon seit ziemlich langer Zeit fast alle Feuchtigkeit in seiner Nase, wobei sein Riechvermögen zwar nicht völlig unterdrückt, immerhin aber sehr beschränkt ist. Nun entledigt er sich von Zeit zu Zeit durch Schnäuzen einer Art von eigenthümlichen Concretionen, von welchen mir mein Freund, Herr Dr. Müller, gegenwärtig Hausarzt im königl. Centralgefängnisse zu Kaiserslautern, einige zur chemischen Untersuchung einhändigte.

Die wenigen über Nasen-Concremente bis jetzt bekannt gewordenen Untersuchungen haben so verschiedene Resultate dargeboten, dass man daraus die Ueberzeugung von der Mannigfaltigkeit ihrer Zusammensetzung schöpfen muss. Die bedingenden Momente dazu beruhen in der verschiedenen *Natur* und im eigentlichen *Sitze* der Krankheit, zum Theil auch in der Individualität der Patienten.

Die mir zur Untersuchung übergebenen Concremente zeichnen sich durch folgende

Physische Merkmale

aus:

1‴ — 6‴ lange, 1‴ dicke, oder etwas dünnere, stänglich-rundliche, bräunlich-gelbe, an den Kanten durchscheinende Stücke mit Gummiglanz, von glattem Bruche, geruchlos, von etwas salzig-schleimigem Geschmacke. Die

chemische Analyse

ward auf nachstehende Weise ausgeführt.

1) *Verhalten vor dem Löthrohre.* Aufblähen, ohne sich aufzurollen und ohne zu schmelzen; Knistern, Schwärzung unter Entwickelung von Dämpfen, die nach verbrennenden Klauen riechen; kurz vor der Verkohlung entzündet sich die Masse mit heller gelber Flamme, eine sehr aufgequollene, unschwer zu einer weissen, salzigen Asche verbrennende Kohle hinterlassend.

Man weiss, dass der eingetrocknete Nasenschleim sich

nach v. Günther auf ähnliche Weise vor dem Löthrohre verhält.

2) *Wassergehalt.* 0,5 Gr. davon wurden bei + 100° C. so lange ausgetrocknet, bis sie nichts mehr an Gewicht verloren. Nach dem Trocknen wog der Rückstand 0,355 Gr.

3) *Behandlung mit kaltem Wasser.* 2,0 Gr. wurden zerrieben, und mit kaltem destillirtem Wasser angerührt. Das hellbräunliche Pulver schwoll darin allmählig an, und war nach einer halben Stunde ganz aufgequollen, zum Theil gelöst. Bei weiterer Verdünnung lagerte sich ein grauliches Pulver ab, das getrocknet 0,04 Gr. wog, und als $\frac{Aq}{R}$ einstweilen zurückgestellt wurde.

Die wässrige, von diesem Pulver decantirte Flüssigkeit war sehr wenig ins Bräunliche gehend, besass schwachsalzigen Geschmack, und zeigte, den direct auffallenden Sonnenstrahlen ausgesetzt, ein regenbogenfarbiges Opalisiren. Sie ward filtrirt, was aber sehr schwierig von Statten ging. Auf dem Filter zog sich die schleimig aufgequollene Masse allmählig zusammen, und erschien zuletzt, nach häufigem Auswaschen, als eine fadig-schleimige, nicht gallertartige, weissliche, trübe Masse $= \frac{Aq}{S}$.

Die abgelaufene Lösung wollen wir mit $\frac{Aq}{L}$ bezeichnen.

4) *Behandlung von* $\frac{Aq}{S}$. Der Schleim $\frac{Aq}{S}$ wurde im Wasserbade so lange ausgetrocknet, bis er endlich nichts mehr am Gewichte verlor. In diesem Zustande wog er 0,92 Gr., war gelblich, durchscheinend, etwas zähe, daher nicht leicht zerreibbar, gab ein weissliches Pulver, quoll in kaltem Wasser allmählig wieder auf, und stellte nach wiederholtem Eintrocknen dieselbe trockne Masse dar, wie zuvor.

Diese Substanz konnte mit Wasser bis zu + 40° C. erwärmt werden, ohne ein anderes Verhalten zu zeigen, als bei der Behandlung mit kaltem Wasser. Bei raschem Erhitzen mit *kochendem* Wasser aber schrumpfte sie etwas zusammen, und beeinträchtigte dadurch die Einwirkung desselben in der Weise, dass nur bei anhaltendem Peitschen der Flüssigkeit mit einer

Spatel *gleichförmiges* Aufquellen erfolgen kann. Wird aber dieses Peitschen auch versäumt, so schrumpft der Schleim darum doch nicht bis zum Erhärten zusammen, und wenn er der Wirkung des kalten Wassers wieder ausgesetzt wird, so quillt er darin noch fast eben so gut auf, als vor der Behandlung mit kochendem Wasser. Er löst sich übrigens nicht im Geringsten in Wasser auf, auch nicht in *Alkohol* von allen Graden, in *Aether*, *Holzgeist*, *flüchtigen* und *fetten Oelen*.

Von den Lösungen der *ätzenden fixen Alkalien* wird er, und zwar schon in der Kälte, jedoch nur allmählig, vollständig aufgenommen. Die Lösung ist dickflüssig, schleimig, und wird in der Wärme viel dünnflüssiger. Mit Wasser versetzt bleibt diese Lösung, in einem verkorkten Glase aufbewahrt, Wochen lang völlig klar und unverändert. *Aetzammoniak* wirkt ähnlich, jedoch weniger entschieden lösend. Die Lösungskraft der einfach kohlensauren Alkalien ist in der Kälte gering, doch nehmen sie nach und nach die ganze Masse auf, so dass es durch alkalische Mittel nicht gelingen wollte, diesen Nasenschleim in heterogene Bestandtheile zu zerlegen. In der Wärme wirken diese Carbonate energischer ein.

Das Verhalten der *Säuren* zu dieser Substanz ist sehr verschieden.

Mit *Essigsäure* erfolgt keinerlei Lösung. In Berührung mit destillirtem Essig zieht sich der Schleim auf, und auch in der Kochhitze löst sich keine Spur davon auf, denn sie verhält sich nach diesem Acte ganz rein und frei von jeglicher Beimengung. Wäre dem Schleime Faserstoff oder Eiweissstoff beigemengt gewesen, so wären diese von der Essigsäure aufgenommen worden.

Mit *Hydrochlorsäure*, mit *verdünnter Schwefelsäure*, auch mit *verdünnter Salpetersäure*, erfolgt Lösung. Letztere bewirkt, wenn sie nicht *zu sehr* mit Wasser vermischt ist, schwach gelbliche Färbung und Aufquellen ohne Coagulation; concentrirte Salpetersäure sowohl als Schwefelsäure bewirken jedoch eine Art von beginnender Gerinnung. Starke, völlig concentrirte Salpetersäure färbt die Masse gelb, bringt sie zum Erstocken, und beim Erhitzen glaubte ich, nachdem das Gemische sich wieder verflüssigt hatte, und hierauf zu trocknen begann,

schwachen Hydrocyansäuregeruch zu gewahren. Es erzeugte sich zugleich künstliches, Kohlenstickstoffsäure haltendes Bitter.

Concentrirte Schwefelsäure färbt den Schleim dunkel und verkohlt ihn allmählig, gleichfalls unter Erzeugung von kohlen- und stickstoffreicher brauner Masse.

Concentrirte Phosphorsäure wirkt nur in der Hitze verkohlend. Wenn der Schleim in Wasser vertheilt, oder mit Hülfe von Alkalien zur farblosen Flüssigkeit gelöst ist, so wird er durch *Gallustinctur* coagulirt, durch *Cyaneisenkalium* aber nicht verändert. *Kieselsaures Kali, Quecksilberchlorid, basisches Bleiacetat* u. s. w. bewirken Fällung. Diese Niederschläge scheinen Tripelverbindungen darzustellen.

Bei der trocknen Destillation aus einem mikrochemischen Retörtchen entwickelt der Schleim Ammoncarbonat, und zweierlei Brenzöle. Wenn man diese in einer gebogenen Glasröhre mit Wasser erhitzt, so gelingt es, zuerst Spuren eines hellern und dünnflüssigen, und hernach eine sehr geringe Menge braunen, dicklicheren, Oeles zu sondern. Im Rückstande von der trocknen Destillation bleibt eine voluminöse Kohle, in deren Aschenrückstande Spuren von Natroncarbonat, Eisenoxyd und phosphorsauren Erdsalzen nachgewiesen werden konnten.

Vergleicht man die hier erwähnten Merkmale unserer Substanz mit jenen, welche Berzelius in seinem Lehrbuche über den Nasenschleim angegeben hat, so wird man versucht, beide Stoffe, einige geringe, unwesentliche Unterschiede abgerechnet, für identisch zu halten. Nur ist mir der gänzliche Mangel von Eiweissstoff auffallend geblieben. — Wir wenden uns nunmehr zu $\frac{Aq}{L}$.

5) *Behandlung von* $\frac{Aq}{L}$. Diese wasserhelle, etwas schleimige Flüssigkeit wurde im Wasserbade vollends eingedampft. Der Rückstand wog 0,459 Gr. Ich behandelte ihn mit Alkohol von 0,83, wodurch er in zwei Theile geschieden wurde, in einen gelösten und in einen Rückstand. Der letztere $= \frac{Al}{R}$ wog getrocknet 0,292 Gr. Die Lösung $(= \frac{Al}{L})$ war wenig gelblich gefärbt, schmeckte etwas salzig, trübte sich mit Pla-

tinchlorid, und reagirte auf geröthetes Lackmuspapier schwach alkalisch. Weiter abgedampft schied sie zuletzt Kryställchen von Chlorkalium und Chlornatrium aus, gefärbt durch Extractivstoff, und gemengt mit milchsaurem Kali, welche beide Stoffe durch *absoluten Alkohol* ausgezogen werden konnten. Das Gewicht der geglühten Chloride entsprach 0,094 Gr., folglich betrug die Summe des Lactats sammt dem Extractivstoffe 0,072 Gr.

Ich muss hier übrigens bemerken, dass ich, aus Mangel an Material, die Gegenwart der *Milchsäure* nicht mit aller Evidenz erforscht habe. Das Zugegensein einer organischen Säure bei Abwesenheit von mineralischen Säuren sowohl als von Essigsäure war es, was mich zur problematischen Annahme der Milchsäure veranlasste. Andere Basen, als Kali konnte ich nicht auffinden.

6) *Behandlung von* $\frac{Al}{R}$. Dieser Rückstand fand sich aus durch gummigen Extractivstoff gefärbter, phosphorsaurer Ammoniakmagnesia bestehend. Er schmolz, nachdem die organische Substanz verbrannt war, vor dem Löthrohre auf Platinblech leicht zur graulichweissen, emailartigen Kugel, löste sich in *Phosphorsalz* und *Borax* zum klaren, beim Abkühlen sich milchenden Glase, mit *Soda* zur weissen, aufgeschwollenen Schlacke (durch diese Reaction Abwesenheit von Kieselerde beurkundend), mit *Kobaltnitrat* zum dunkelrothen Glase, und bei der bekannten Probe mit Borsäure und Eisen zum Regulus aus Phosphoreisen.

7) *Prüfung von* $\frac{Aq}{R}$. Farbe, Verhalten vor dem Löthrohre, Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w., alles wies bei dieser geringen Pulvermenge deren Identität mit Staub nach, der durch die Nasenlöcher von aussen eingedrungen, und von dem, wenn auch nur wenig feuchten Nasenschleim eingehüllt worden war.

Resultate.

Ich stelle hier schliesslich die qualitativen und quantitativen Ergebnisse dieser Analyse in folgender Uebersicht zusammen.

	In 2,0 Gr.	In 100 Th.
Nasenschleim	0,920	46,0
Organisches, alkohol. Extract mit milchsaurem Kali und Spuren von freiem Alkali	0,072	03,6
Chlorkalium und Chlornatrium . .	0,094	04,7
Organisches wässriges Extract u. phosphorsaure Ammoniakmagnesia .	0,292	14,6
Wasser	0,580	29,0
(Staub, Unreinigkeiten . . .	0,040)	02,0
Verlust	0,002	00,1
	2,000.	100,0.

Ich glaube es also für erwiesen halten zu dürfen, dass die untersuchten Massen den Namen von *Concrementen* im Grunde nicht verdienen, indem sie, mit geringen Abweichungen, dieselbe Zusammensetzung des (eingetrockneten) Nasenschleims dargeboten haben, wie solche von Berzelius angegeben worden ist.

II. Untersuchung einer krankhaften Frauenmilch.

Ich beschäftige mich seit einiger Zeit mit chemischen Untersuchungen über die Frauenmilch, um, wo möglich, die mehrfachen Unterschiede in den Angaben über dieselbe aufzuklären. Meine Untersuchungen beziehen sich:

A. auf Frauenmilch von physiologischen } Vorgängen,
B. – – – pathologischen }

a) mit Rücksicht auf das Alter der Frauen,
b) – – – die Zahl der vorhergegangenen Geburten,
c) – – – die Zeit n. d. jeweiligen Entbindungsperiode,
d) – – – den Gesundheitszustand } der Frauenspersonen.
e) – – – den Nahrungsstand }
f) – – – den Gemüthszustand }

Ich hoffe, hierüber in der Folge ausführlichere Mittheilungen in diesem Journale niederlegen zu können. Vorläufig will ich hier einige Versuche über eine krankhafte Frauenmilch, von der ich vor einiger Zeit durch einen mir befreundeten Arzt eine freilich nur kleine Probe zur Prüfung erhielt, in Kürze niederlegen.

Allgemeine Merkmale.

Diese Milch war vom Ansehen der gewöhnlichen, trübli-

chen Molken, von ziemlich süsslichem Geschmacke und eigenthümlichem Geruche. Sie setzte, der Ruhe überlassen, kaum eine Spur von Rahm ab. Ihr specifisches Gewicht betrug 1,023 bei + 12° C. Durch anhaltendes Schütteln dieser Milch konnte ich keine Spur von Butter abscheiden.

Chemisches Verhalten.

1) *Eindampfung.* 60 Grammen dieser Milch wurden in einem silbernen Gefässe im Wasserbade zur Trockenheit verdunstet, wobei durchaus keine sichtbare Veränderung, die auf Zersetzung hingewiesen hätte, Statt fand.

2) *Behandlung des Rückstands mit Aether.* Der gebliebene, kaum gelbliche, etwas schwer zerreibliche Rückstand wurde der Einwirkung des kochenden Aethers unterworfen, welcher, nach dem Verdampfen an freier Luft, ein fettiges Residuum von weicher Butterconsistenz und fast weisser Farbe hinterliess. Dieses butterartige Fett besass zugleich den Geruch der Milch, und einen reinen, kaum spurweise süsslichen Fettgeschmack. Es schmolz schon auf Wasser von + 18° C. zu einem wasserhellen Oele, das sich mit Alkalien leicht verseifte, auch rücksichtlich seiner übrigen Merkmale seine Verwandtschaft mit gewöhnlicher Butter aus Kuhmilch beurkundete. Man kann dieses Fett, mit Rücksicht auf seine Consistenz, als aus Stearin und Elain bestehend betrachten. Mit Wasser in einem mikrochemischen Retörtchen der Destillation unterworfen, lieferte es ein eigenthümliches Destillat, dessen Eigenschaften ich weiter unten erörtern werde, da ich mir auf anderm Wege noch eine etwas grössere Menge davon verschafft habe. Viele Versuche liessen sich übrigens mit diesem Fette nicht anstellen, denn die ganze Quantität desselben betrug nur 1,398 Gr.

3) *Gewinnung des Käsestoffs.* Der Rückstand von der ätherischen Behandlung wurde nunmehr mit kaltem Wasser angerührt, und hernach sammt diesem allmählig bis zur Vertheilung erwärmt. Diese war zwar noch etwas, jedoch sehr wenig, trüblich. Bei Hinzufügung einer sehr geringen Menge gut ausgewaschenen Labs ward in der Flüssigkeit ein Gerinnsel von coagulirtem Käsestoff hervorgebracht, das gut ausgesüsst, zwischen Fliesspapier gepresst, und endlich bei + 100°

C. sehr sorgfältig ausgetrocknet wurde. So erschien er glänzend, durchscheinend, gelblich, quoll in Wasser auf, ohne sich wirklich zu lösen, löste sich nur in bedeutendem Ueberschusse von Essigsäure, und verlor, bei Behandlung mit verdünnter Hydrochlorsäure, 0,07 Gr. an Gewicht. Diese hatte phosphorsauren, und, wie es schien, auch etwas kohlensauren Kalk aufgenommen, so dass sich der Käsestoff alsdann fast ohne Rückstand verbrennen liess. Vor der Behandlung mit Hydrochlorsäure hatte er 1,101 Gr. gewogen.

4) *Gewinnung des Milchzuckers.* Die vom Käsestoffe sowohl als vom hineingelegten Lab befreite Flüssigkeit war gelblich, fast hell. Sie wurde zur Syrupsdicke abgedampft, und 8 Tage lang der Ruhe überlassen. Es lagerten sich krystallinische, zwischen den Zähnen sandig knirschende, schwach süssliche, in Wasser ziemlich schwerlösliche Rudimente von Milchzucker ab, die, wiederum bei + 100° C. ausgetrocknet (nachdem sie zuvor noch gehörig ausgewaschen worden waren), 1,610 Gr. wogen.

5) *Behandlung des Rückstandes von 4) mit Alkohol.* Die vom ausgeschiedenen Milchzucker abgesonderte Flüssigkeit mit dem Waschwasser vereinigt, wurde abgedampft. Den Rückstand zog ich mit Alkohol von 0,83 aus, welcher den grössten Theil davon aufnahm. Das Ungelöste betrug nach dem Trocknen 0,049 Gr., und bestand aus etwas Milchzucker nebst phosphorsaurem Alkali, was vor dem Löthrohre entschieden wurde, ohne Gehalt an erdigen Basen. Vom aufgelösten Antheil ward der Alkohol bei ganz geringer Temperaturerhöhung hinweggedunstet. Das alkoholische Extract war gelb, säuerlichsalzig, fast wie Fleischbrühe riechend. Hierin stimmte es also mit dem auf gleiche Weise aus gewöhnlicher Milch gewonnenen Auszuge überein. Möglichst gut ausgetrocknet wog es 2,115 Gr. Es ward mit Wasser versetzt. Diese Lösung schied bis zum andern Tage häufige Krystalle von Chlornatrium und Chlorkalium aus; in der Flüssigkeit selbst blieben, neben freier Milchsäure, alkalische Lactate gelöst, und ausserdem zwei organische Substanzen, deren Trennung dadurch gelang, dass die neutralisirte und wieder abgedunstete Masse mit reinem Terpentinöl ausgezogen wurde. Dieses ward gleichfalls hinweggverdampft, und der Rückstand, 0,1 Gr. wiegend, sofort wieder

in Alkohol gelöst. Diese letztere Lösung besass die merkwürdige Eigenschaft, *Gold- und Platinchlorid, selbst Silbernitrat zu reduciren, Quecksilberoxydulnitrat grau zu fällen*, Quecksilberchlorid aber, ferner Cyaneisenkalium, Gallustinctur und Leimlösung ganz unverändert zu lassen. Die Lösung war übrigens geruchlos, neutral, und die eigenthümliche, durch solche Reactionsfähigkeit ausgezeichnete, im isolirten Zustande glänzendgelbe, unter dem Mikroskope nicht krystallinische Substanz schien bei einem Versuche vor dem Löthrohre (auch bei Zusatz von Aetznatron) sich völlig stickstofffrei zu erweisen.

Die andere, in Terpenthinöl unlösliche organische Substanz konnte ich, von den mit ihr gemengten Lactaten, worin keine Spur einer erdigen Basis, auch kein Ammoniakgehalt aufgefunden wurde, nicht trennen

Die Gegenwart der Milchsäure ward in dem obigen alkoholischen Auszuge durch einen Versuch nach Berzelius's Weise dargethan.

6) *Controllversuch auf Käsestoff.* 10,0 Gr. der in Frage stehenden Milch wurden mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das entstandene, zerrührte Gerinnsel wurde mit Wasser ausgewaschen, und hernach mit kohlensaurem Baryt in Digestion gestellt. Dann schied ich Fett und neu erzeugtes Barytsulfat durch Filtration ab, und dampfte die schleimige, blassgelbe Flüssigkeit höchst behutsam ab. Der bernsteingelbe, noch immer in Wasser lösliche Rückstand war der unzersetzt gebliebene Käsestoff. Er wog 0,182 Gr., was auf 60,0 Gr. berechnet, fast genau dieselbe Menge ausweist, die unter 3 durch Lab, aber im geronnenen Zustande, erhalten worden war.

7) *Geruchsprincip der untersuchten Frauenmilch.* Die vom Käsestoffe nach 6) befreite Milch ward mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Von dem entstandenen Barytsulfate hernach abfiltrirt, ward die Flüssigkeit mit Schwefeläther geschüttelt, der noch Fett sammt dem Geruchsprincipe aufnahm. Die ätherische Lösung liess ich an freier Luft verdunsten, und den Rückstand unterwarf ich mit Wasser der Destillation. So gelang es, ein trübliches Destillat zu erhalten, *das merkwürdiger Weise gegen die Chloride von Gold und Platin, sowie gegen die Nitrate von Silberoxyd und Quecksilberoxydul* dieselben Reactionen äusserte, wie die unter 5) bezeichnete, in Ter-

penthinöl lösliche Substanz. Dagegen fällte das Destillat auch Gallustinctur mit weisslich-violetter Farbe, Cyaneisenkalium mit weisser Farbe, Quecksilberchlorid aber und Leimlösung blieben unverändert. *Salpetersäure* vernichtete, unter Aufhellen des Destillats, den eigenthümlichen Geruch desselben; andere Säuren, auch Alkalien, brachten weder diese, noch irgend eine andere sichtliche Veränderung im Destillate hervor. An Terpenthinöl schien das Wasser das fragliche Princip wohl abzutreten, es gelang mir aber nicht, dasselbe ganz isolirt zu erhalten, was z. Th. durch die so geringe Quantität, womit ich zu thun hatte, verursacht wurde.

Steht nun, was kaum zu bezweifeln sein dürfte, dieses Geruchsprincip mit dem unter 5), so viel es gestattet war, charakterisirten Stoffe in Wechselbeziehung? Und welcher Art scheint diese zu sein?

Diess sind Fragen, deren Beantwortung ich geschickteren Forschern anheimstelle.

Fassen wir nunmehr die

Resultate

der vorangeschickten Untersuchung zusammen.

	In 60 Gr.	In 100 Th.	
Butterfett (Stearin und Elain *)	1,398	2,3300	
Käsestoff (mit Einschluss von circa 0,07 Gr. an Kalksalzen) . .	1,101	1,8350	
Milchzucker	1,610	2,6833	
Phosphors. Alkali mit etw. Michz.	0,049	0,0816	
Milchsaures - - $Na\,Cl_2$, $K\,Cl_2$ u. organischer, in Terpenthinöl unlöslicher Substanz . . .	2,015	3,3583	
Organisches, die Chloride von Gold und Platin reducirendes, geruchloses Princip, in Terpenthinöl löslich . . . . . (gebildet aus?. .)	0,100	0,1667	
Flücht. Geruchsprincip, dem Fette anhängend	Spur	89,5421	m. Einschl. der Rechn. Differenzen
Wasser, Verlust	53,727		
	60,000.	100,0000.	

*) Vielleicht auch ein drittes Fett, etwa Butyrin. Dass aber der eigenthümlich riechende Bestandtheil dieser Frauenmilch etwas anderes als Butyrin sei, haben die obigen Versuche erwiesen. H.

Also eine verhältnissmässig zuckerreiche und fettarme Milch, die an einer wohlgenährten, zum ersten Male säugenden, sonst anscheinend gesunden, jungen Bauersfrau einigermaassen überrascht. Vielleicht klärt sich das Räthsel zum Theil auf, wenn ich bemerke, dass diese Person von etwas sanguinischem Temperamente und vollblütig ist, öfters an heftigem Nasenbluten und Ueberfüllung der Blutgefässe des Auges, verbunden mit periodischem Kopfweh, leidet, auch aus diesem Grunde, auf ärztliche Verordnung, sich beständig eine Art von Limonadepulver und Haller'sches Sauer vorräthig gehalten hat, womit sie allerdings dem Blutandrange nach oben glücklich gesteuert hat.

Sollte nicht der lange anhaltende Gebrauch der Säuren während der Schwangerschaft auf die Constitution der Frauenmilch einigen Einfluss ausgeübt haben? Wären ähnliche Beobachtungen noch nirgends gemacht worden?

Uebrigens wird die chemische Untersuchung der Frauenmilch dadurch ungemein erschwert, dass man höchst selten dazu völlig ausreichende Quantitäten erhalten kann. Auch im vorliegenden Falle habe ich diess zu bedauern, und derselbe Grund ist es, der mich vor der Hand von der öffentlichen Mittheilung meiner anderweitigen Untersuchungen über diesen Gegenstand, die ich noch vervollkommnen zu können hoffe, zurückhält.

Zur technischen Phytochemie.

I.

Technisch-chemische Bearbeitung des sibirischen Eisapfels nebst Erfahrungen über dessen zweckmässigste Benutzung,

von

W. A. Lampadius.

Vorwort.

Nachstehende chemische Bearbeitung einer Varietät der Früchte des Pyrus Malus möge man aufnehmen: 1) als einen Beitrag zur nähern Kenntniss der chemischen Natur dieser Früchte; 2) als Anleitung zur technisch-chemischen Prüfung organischer Körper von ähnlicher Beschaffenheit, und 3) als Vorschrift, diese bis jetzt wenig angebaute und benutzte Aepfelsorte sorgfältig zu cultiviren und für die Haus- und Landwirthschaft zu benutzen.

I. Kurze Charakteristik des sibirischen Aepfelbaumes.

Der sibirische Eisapfelbaum wird theils durch Pfropfreiser, theils durch den Samen fortgepflanzt. Das Exemplar des Baumes, welchem ich die Früchte zu nachstehender Untersuchung entnahm, ist gepfropft und seit 12 Jahren aus der Baumschule des Herrn Hofgärtners Schmidt in Zelle in meinen Garten verpflanzt. Seit 9 Jahren blühete er alle Jahre mit schönen grossen weissrothen Blüthen und *trug immer*, selbst wenn andre Aepfelsorten missriethen, *reichliche Früchte*. Seine Aepfel sind klein, rund, langgestielt, durchscheinend, gelb mit rothen Backen, Mitte Octobers gereift und dann ziemlich mehligt. Der Geschmack derselben ist herbe säuerlich, und sie sind deswegen so wenig geachtet, dass ich mich nicht erinnere, einen Baum dieser Art in den hiesigen Gärten gesehen zu haben. Diese Vernachlässigung eben veranlasste mich, in Verbindung

mit der Beobachtung, dass der sibirische Aepfelbaum so gut in unserm schon ziemlich rauhen Klima fortkommt, die nachfolgende Bearbeitung desselben, vermöge derselben sich dessen Anbau als nützlich empfiehlt, zu unternehmen.

II. Gewicht der Aepfel und ihres Saftes.

Die einzelnen entstielten Aepfel wogen, die kleinern $1\frac{1}{4}$, die grössern $2\frac{1}{2}$ Drachmen, die eben gemessene Dresdn. Metze 7 Pfund Leipz., das ist der Scheffel $7 \times 16 = 112$ Pfund*). Die Metze Aepfel gab ausgepresst 1,375 Kannen, das ist der Scheffel 22 Kannen, eines blassgelblichen milchigten Saftes von spec. Gew. 1,084 und herbe säuerlichem Geschmack.

100 Drachmen zerschnittener Aepfel hinterliessen nach völliger Abtrocknung im Sandbade 19,91 feste Substanz. Der Dresdner Scheffel frischer Aepfel wird mithin im Durchschnitt im Grossen 21 bis 22 Pfund getrocknete liefern.

III. Mechanische Zerlegung der Aepfel.

1) 100 Drachmen von Stielen und Narben befreieter Aepfel wurden in einer grossen Reibschale mit ein wenig kaltem Wasser aufgerieben, sodann mit $\frac{1}{2}$ Pfund Wasser gemengt, durch ein Haarsieb gerieben. Dieser Process wurde so oft wiederholt, bis das letzte Wasser farblos ablief. Die rückbleibenden ausgedrückten Schalen und Kerne wogen feucht 16,66 Drachmen und völlig ofentrocken:

die Schalen	3,67 Drachm.
— Kerne	0,91 —

2) Das durch das Sieb abgeflossene Waschwasser erschien blassbräunlich gelb und trübe. Es liess nach kurzem Stehen einen Bodensatz fallen, welcher vorzüglich, da einige Chemiker, wie Meyer, Stärkmehl in Aepfeln gefunden haben, auf diesen Gehalt geprüft werden sollte. Der Bodensatz wurde daher durch Druckpapier abfiltrirt. Die abfiltrirte Flüssigkeit erschien völlig klar und von lichtweingelber Farbe. Der auf dem Filter gesammelte Bodensatz war gelblichbraun. Er wog noch feucht 26,33 Drachmen und völlig getrocknet 3,45 Drachmen. Ich bezeichne denselben mit dem Namen Fleischfaser.

*) Da die Aepfel gewöhnlich nach gehäuftem Maass verkauft werden, so ist der Scheffel weiter unten zu 120 Pfund Gewicht angenommen.

3) Die durch die Filtration 2) gesammelte Flüssigkeit, welche noch durch etwas kaltes Aussüsswasser vermehrt worden war, concentrirte ich durch allmählige Eindampfung zuerst in einer grössern porcellanenen und sodann in einer kleinern tarirten Abdampfschale mittelst des Wasserdampfapparates. Sie blieb während der Eindampfung völlig durchsichtig gelbbraun. Zur dicken Syrupsconsistenz gebracht, wog das durchsichtige braune Extract 22,1 Drachmen und nach völliger Eindampfung bis zur Trockne erschien dasselbe dunkelbraun, an den Rändern noch durchsichtig und von dunkelbrauner Farbe. Es wog nun 10,75 Drachmen.

Es hatte mithin die vorstehende mechanische Zerlegung in 100 Gewichtstheilen geliefert:

a. In kaltem Wasser lösliche Theile als Extract . .	10,75
b. Fleischfaser	3,45
c. Schalen	3,67
d. Kerne	0,91
	18,78.

Wenn nun der Austrocknungsversuch der unzerschnittenen Aepfel II. 19,91 feste Fruchtmasse überhaupt geliefert hatte, so ergiebt es sich, dass bei der mechanischen Zerlegung ein Gewichtsverlust von 1,13 p. C. entstanden war, und es ist anzusetzen:

vermöge der Zerlegung III. feste Theile der Aepfel . .	18,78
Verlust	1,13
Wasser	80,09
	100,00;

oder

vermöge des Austrocknungsversuches II. feste Theile .	19,91
Wasser . .	80,09
	100,00.

IV. Chemische Prüfung der verschiedenen Gemengtheile der Aepfel.

Da bereits von mehreren Chemikern Analysen von Aepfelsorten, wodurch wir mit deren Bestandtheilen bekannt wurden, unternommen worden sind, so beschränkte ich mich bei meiner Untersuchung der oben angezeigten Gemengtheile der in Rede stehenden Aepfel auf folgende, ihre technische Benutzung betreffenden Fragen:

1) Welches sind die Bestandtheile, vermöge deren diese Aepfel Producte der geistigen und saure Gährung liefern,

und enthalten sie, wie z. B. Meyer (s. Repertor. f. d. Ph. B. 8. S. 210.) von andern Aepfelsorten angiebt, Stärkmehl?

2) Welche Bestandtheile lassen sich in den Gemengtheilen (s. III. 1 bis 3) erkennen?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurde zuerst ein Theil des mit kaltem Wasser (s. III. 1. und 2.) bereiteten Aepfelauszuges geprüft, und Folgendes gefunden:

a. der Geschmack der reinklaren Lösung war sauersüsslich und herbe;

b. die Lösung röthete stark das Lackmuspigment;

c. sie gab mit essigsaurem Blei einen reichlichen, gelblichweissen Niederschlag, aus welchem durch Behandlung mit siedendem Wasser krystallinische Körner von äpfelsaurem Bleioxyd erhalten wurden;

d. mit Baryt- und Kalkwasser versetzt gab sie ziemlich farbenlose Präcipitate;

e. Kupferammoniak erregte keinen Niederschlag;

f. Eisenoxydsolution wurde schön *seladongrün* gefärbt;

g. ein Theil der Lösung wurde bis zum trocknen Extract eingedampft, und zerrieben mit 4 Theilen starkem Alkohol digerirt. Es blieb dabei ein Antheil gelblichbraunes Pulver ungelöst; und auch die abfiltrirte Lösung war von gelblichbrauner Farbe, schmeckte süsser als das Extract, trübte sich mit Wasser versetzt nicht, grünte aber die Eisensolution und gab mit essigsaurem Bleioxyd einen reichlichen Präcipitat. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand zeigte sich bei der Lösung im Wasser ganz schleimig wie Gummi; die Farbe der Lösung war blassgelblichbraun und verrieth nur etwas Extractivstoff. Ein Theil der alkoholischen Lösung wurde eingedampft, und hinterliess eine bräunlichkörnige Masse, die in heissem Wasser gelöst mit Kalkhydrat neutralisirt, viel äpfelsauren Kalk gab. Die abfiltrirte Lösung schmeckte nun stark süss und noch etwas herbe. Sie liess sich durch Eindampfung nicht krystallisiren, sondern gab nur einen brüchigen Schleimzucker, welcher in Wasser gelöst eine Spur von Gerbstoff verrieth.

Vermöge vorstehender Versuche liessen sich nun im kalten wässrigen Auszuge der Aepfel nachweisen: *Gummi, Schleimzucker, Aepfelsäure, eisengrünender Gerbstoff und Extractivstoff.* Jodinauflösung zeigte, wie sich wegen der Unlöslichkeit

der Stärke in kaltem Wasser erwarten liess, keine Reaction, und da sich der Auszug, ohne im Geringsten flockig zu werden, eindampfen liess, war auch in demselben kein Eiweiss anzunehmen.

Der oben unter III. 2. bezeichnete Rückstand vom Filter, (fein zertheilte Fleischfaser) wurde mit Wasser *ausgekocht*, und gab ein blass weingelbes Decoct. In diesem Decoct fanden sich noch Spuren derselben Bestandtheile wie im kalten Auszuge, und mit Jodinauflösung gemengt fand sich auch hier, wo ich das Stärkmehl suchte, *keine Spur* desselben; eben so wenig liess sich Eiweiss in dem Decocte auffinden. Letzteres fand sich hingegen als ich den ausgekochten Rückstand mit schwacher Aetzkalilauge einige Male aufkochte. In dem abfiltrirten Decocte erregten einige Tropfen Salzsäure sogleich einen flokkigen, gelblichweissen Niederschlag, welcher für eiweissartigen Stoff, welcher mithin in der Aepfelmasse, durch Aepfelsäure im geronnenen Zustande enthalten war, zu halten ist. Der von der Kochung mit Kalilauge verbliebene ziemlich farbenlose Rückstand war Faserstoff.

Die von dem Versuche III. 1. zurückgebliebenen Schalen gaben mit Wasser ausgekocht eine Brühe, in welcher höchst geringe Spuren der bereits angezeigten Bestandtheile, hingegen ziemlich viel eisengrünender Gerbstoff, nebst Farbstoff und Extractivstoff enthalten waren.

Die Kerne gaben mit Schwefelalkohol in der Kälte 2 Tage lang digerirt 27 p. C. eines *völlig geschmacklosen* wasserklaren *fetten Oeles*. Der Rückstand bestand aus braunen Schalentheilchen der Kerne und viel *Schleim*. Von Stärkmehl war ebenfalls nichts in demselben zu entdecken. Endlich wurde bei der quantitativ-analytischen Bearbeitung der 10,75 Drachmen des durch kalte Extraction bereiteten Aepfelextractes (s. S. 287.) erhalten:

	Gummi	4,03
	Schleimzucker .	3,10
	Aepfelsäure . .	1,20
		8,33
hierüber	Gerbstoff . . .	2,42
	Extractivstoff .	
		10,75.

Die Zusammenstellung aller durch die mechanische und chemische Bearbeitung der geprüften Aepfel erhaltenen Substanzen giebt in 100 Gewichtstheilen:

a. Wässriges in der Kälte bereitetes Extract, dessen Hauptbestandtheile *Gummi*, *Schleimzucker* und *Aepfelsäure*, und dessen Nebenbestandtheile eisengrünender Gerbstoff und Extractivstoff sind 10,75

b. feine Fleischfaser, vorzüglich aus *eiweissartigem Hefenstoff* und *Pflanzenfaser* gemischt 3,45

c. Kerne, viel *fettes Oel* und *aufquellenden Schleim* enthaltend 0,91

d. Schale, mehr verhärteten Faserstoff, reich an eisengrünendem Gerbstoff und etwas rothem Farbstoff und Extractivstoff enthaltend 3,67

18,78

Verlust bei den Arbeiten 1,13

Wasser 80,09

100,00.

V. Resultate vorstehender Prüfungen in Hinsicht auf die Benutzung der Aepfel zu Gährungsproducten.

Da sich kein Stärkmehl bei der Zergliederung dieser Aepfel auffinden liess, so konnte ich nur 4,03 Gummi und 3,10 Schleimzucker in 100 Theilen als die durch den Process der Gährung in Alkohol und Essig umzuändernden Substanzen betrachten. Nun hat man zwar beobachtet, dass die durch Salpetersäure aus Zucker dargestellte Aepfelsäure der weinigen und sauren Gährung fähig ist, und es könnte, da man schon aus ziemlich sauren Aepfeln guten Cyder, so wie aus Vogelbeeren, die so reich an Aepfelsäure sind im Riesengebirge Branntwein bereitet, die Vermuthung Statt finden, dass auch die gewöhnliche Aepfelsäure der Gährung fähig sei. Meine weiter unten mitzutheilenden Erfahrungen werden aber nachweisen, dass die Aepfelsäure beide Gährungsperioden *ohne sich zu verändern* durchgeht, und dass daher jene aus Zucker bereitete Säure wohl mit Recht nach Schubarth's (s. dessen Elemente der technischen Chemie B. 2. S. 76.) vorgeschlagener Bezeichnung derselben als Pseudoäpfelsäure anzunehmen ist.

Da übrigens die Aepfel eiweissartigen Hefenstoff, welcher durch elektrochemische Thätigkeit die Gährung hervorbringt, enthalten, so durfte ich bei den vorhabenden Gährungsversuchen auf keinen besondern Hefenzusatz Rücksicht nehmen. Hin-

gegen schien mir der Gehalt der untersuchten Aepfel an gährungsfähigen Stoffen zu geringe, und ich setzte denselben, wie man finden wird, 8 — 9 p. C. *Stärkzuckersyrup*, welcher durch den Hefenstoff der Aepfel durch die Gährung völlig mit in Alkohol und Essig umgeändert wurde, zu. Was den Gehalt der Aepfel an dem die Eisensolutionen grünenden Gerbstoff anbetrifft, so scheint dieser derselbe, welchen Bérard bei seiner Analyse der Pyrusarten harziges Blattgrün nennt. Da derselbe aber schon im kalten Wasser auflöslich ist, so konnte ich ihn nicht für Harz erklären. Er giebt den Aepfeln den etwas herben Geschmack, und wird zwar durch die Gährung nicht verändert, fällt aber in den vergohrenen Producten nicht unangenehmer als in den herben Rheinweinen, welche ihn ebenfalls enthalten, auf. Die Aepfelsäure giebt bekanntlich jedem Cyder einen etwas säuerlichen Geschmack, ist aber um so willkommener in dem Aepfelessig, dessen Säure sie auf eine unschädliche Art vermehrt.

Beiläufig sei noch des Oeles der Kerne, dessen schon mehrere andere, z. B. Mössler in dessen Handbuch der Gewächskunde 3te Aufl. v. *Reichenbach* B. 2. S. 867, als schmackhaft gedenken, erwähnt. Es würde, durch kalte Pressung bereitet, ein sehr schmackhaftes Speiseöl sein. Wenn nun aber der Dresdner Scheffel sibirischer Aepfel nur etwa ein Pfund Kerne liefert, und diese bei der Pressung höchstens ¼ Pfund Oel geben würden, so scheint diese Benutzung der Kerne wenig Vortheil zu versprechen.

VI. Gährungsversuche mit den Aepfeln.

1. Cyderbereitung.

Es wurden 30 Pf. = 4 Dresdn. Metzen der entstielten Aepfel mit einem hölzernen Stampfer zerquetscht, und durch einen grobleinenen Pressbeutel ausgepresst, wodurch 5½ Kannen trüben Saftes erhalten wurden. Die Zerquetschung der Aepfel ging leicht von Statten und kann im Grössern in hölzernen Wannen mit einer unten breiten Handstampfe oder auch durch ein kleines Maschinenstampfwerk betrieben werden. Zum Auspressen muss man Pressbeutel von groben Zeugen wählen, damit die feinen Theile der Fleischfaser, durch welche die Gährung unterhalten wird, mit durchgehen. Der erhaltene Rück-

stand wurde mit 6 Kannen Wasser aufgerührt und die Masse nochmals ausgepresst, wonach nur Schalen und Kerne zurückblieben. In dem Safte von der zweiten Pressung wurden 2 Pf. Stärkzuckersyrup über dem Feuer in einem blanken Kupferkessel aufgelöst. Diese 50° R. warme Flüssigkeit wurde mit dem zuerst erhaltenen Safte gemischt, und in einem liegenden Fässchen mit leicht bedecktem Spundloche zur Gährung angestellt. Letztere erfolgte in einem am Tage zuweilen geheizten Zimmer und an dem Platze, wo sich das Gährungsgefäss befand, wechselte die Temperatur am Tage zwischen 15 bis 18° R. und fiel des Nachts auf 12 bis 13° herab. Am dritten Tage nach der Anstellung, den 5. Oct., fing die Gährung der Flüssigkeit an, ging bis zum 14. Oct. ziemlich lebhaft fort, und war am 20. Oct., wie die durch einen Heber genommene Probe zeigte, beendigt, an welchem Tage der noch etwas trübe Cyder, zur Abklärung in ein anderes Fässchen abgelassen, in den Keller gelegt wurde. Nach einigen Wochen Ruhe wurde der nun klare Cyder abgelassen und vermessen. Einige Kannen noch etwas trüber Rest wurde filtrirt, und es wurden zusammen 11½ Kannen Cyder erhalten. Es hatte derselbe einen kräftig weinigen Geschmack, ohne Süssigkeit, wohl aber war der Nachgeschmack ein wenig säuerlich und herbe. Mit der Bereitung des Cyders bekannte Personen fanden ihn etwas kräftiger von Geschmack als gewöhnlichen Cyder, und erklärten das Getränk für sehr gut gerathen. Die chemische Prüfung gab 9,7 p. C. Alkohol in dem Cyder, und in dem Rückstande nach der Destillation noch die *unzersetzte Aepfelsäure* nebst Extractivstoff, Gerbstoff und ein wenig unzersetztes Gummi an.

2) Branntweinbereitung.

Zu dieser wurden ebenfalls an demselben Tage, d. i. d. 31. Oct., 30 Pfund Aepfel in Arbeit genommen. Sie wurden zu diesem Versuch zwar ebenfalls gestampft, aber nicht gepresst, sondern in einem mit einem Deckel versehenen Gährungsfasse mit 30 Kannen lauwarmem Wasser, in welchem 2 Pf. Stärkzuckersyrup gelöst waren, an dem oben genannten Orte der Gährung übergeben. Sie ging ebenfalls, wie bei Versuch 1) während 14 Tagen gut von Statten, und am 19. Oct. hatte sich die feste Masse der Aepfel welche bis dahin auf der

gährenden Flüssigkeit schwamm, zu Boden gesetzt. Nach zweimaliger Destillation erhielt ich aus der vergohrnen Masse 4½ Kannen Branntwein zu 30° Stoppani. Es waren mithin aus der ganzen Masse der Aepfel einige Procente Alkohol mehr als aus deren Safte allein durch die Gährung gebildet. Der Branntwein war von einem *sehr reinen völlig fuselfreien Geschmack*, und würde sich vollkommen zur Bereitung von Rum und feinen Liqueuren eignen.

3) Essigbereitung.

Ganz wie bei dem Versuch 2) wurden 30 Pf. Aepfel mit 2 Pf. Stärkzuckersyrup und 30 Kannen Wasser zur Gährung angesetzt. Als nach 14 Tagen die Weingährung beendigt war, liess ich die Masse aufrühren und 1 Kanne Weinessig hinzufügen. Nachdem auf diese Weise die saure Gährung eingeleitet war, ging sie 18 Tage lang an dem oben bezeichneten Platze immer weiter vor sich, und da nun das bekannte Essighäutchen erschien, wurde der grösste Theil des Essigs, nämlich 27½ Kannen, klar abgelassen. Der trübe Rest am Boden gab durch einen Spitzbeutel geseihet und ausgedrückt noch 6½ Kannen eines milchichttrüben Essigs, der bis jetzt noch zum Klären hingesetzt steht.

Der erhaltene Essig ist von angenehmem Geschmack, und hält in Hinsicht auf seine Säure das Mittel zwischen Getreide- und Weinessig. 1000 Gran desselben sättigten 241 Gran krystallinisches, basisch kohlensaures Natron, theils durch die erzeugte Essigsäure und theils durch die noch in dem Essig befindliche *unveränderte Aepfelsäure*.

VI. Kostenberechnung vorbenannter Gährungsproducte auf 1 Dresdn. Scheffel verarbeiteter Aepfel.

1) Kosten des Cyders.

Ein Scheffel = 120 Pf. Aepfel	16 Gr.
8 Pf. Stärkzuckersyrup	16 —
Arbeitslohn	8 —
S.	1 Thlr. 16 Gr.

Einnahme: 46 Kannen Cyder, kommt die Dresdn. Kanne 10,4 Pf.

2) Kosten des Branntweins.

Ein Scheffel Aepfel	16 Gr.
8 Pf. Stärkzuckersyrup	16 —
Feuerung und Arbeitslohn	12 —
S.	1 Thlr. 20 Gr.

Einnahme: 18 Kannen Branntwein, kommt die Kanne 2 Gr. 4 Pf.

3) Kosten des Essigs.

Ein Scheffel Aepfel	16 Gr.
8 Pfd. Stärckzuckersyrup	16 —
1 Kanne Weinessig	2 —
Feuerung und Arbeitslohn	12 —
S.	1 Thlr. 22 Gr.

Einnahme: 120 Kannen Essig, kommt die Kanne 4,5 Pf.

Wenn nun die hier mitgetheilten Gährungsarbeiten, unter welchen die Cyder- und Essigfabrication am vortheilhaftesten erscheinen, im Grossen betrieben werden sollten, so werden sich die Kosten noch sehr vermindern; auch ist zu bemerken, dass ich die bis jetzt gar noch nicht benutzten Aepfel zu einem ziemlich hohen Preise angeschlagen habe.

Als Zugabe bemerke ich noch, dass diese Sorte von Aepfeln, wenn man sie mit Dampf erweicht und sodann mit Zucker einmacht, sehr angenehm schmecken.

II.

Chemische Untersuchung der Aprikosenfrüchte,

von

Dr. L. F. Bley in Bernburg.

I. Hauptabschnitt.

Analyse der Frucht.

Der reichliche Ertrag, welchen die Aprikosenbäume in dem Sommer des Jahres 1835 geliefert hatten, bestimmte mich, eine chemische Zerlegung dieser Früchte zu versuchen.

Eine ausführliche botanische Beschreibung möchte darum wohl unnöthig sein, weil diese Früchte hinlänglich bekannt sind. Sie kommen von dem Aprikosenbaume, Prunus Armeniaca L., Armeniaca vulgaris Pers., Armeniaca epirotica, Fl. Wette, welcher auch die Namen Amarellenbaum, Barillenbaum, Malcetten-, Marellen-, Marillen-, Möllen-, Mollelin-, Mollelen-, Morellen-, Morillenbaum führt, und in Armenien und überhaupt im Oriente zu Hause ist. Der Baum gehört zur ersten Ordnung der zwölften Classe nach Linné's Sexualsystem oder zur Familie der Rosaceen.

Erster Abschnitt.

Analyse mittelst Wasser, Alkohol und Aether.

a. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Es liess sich vermuthen, dass diese fleischigen Früchte einen sehr ansehnlichen Wassergehalt haben mussten; um denselben zu bestimmen wurden 460 Gran zerschnitten und in einer saubern, wohlbedeckten Porcellanschale so lange im Trockenofen gehalten, als das Gewicht sich noch verminderte. Es blieben 78,0 Gran Rückstand, waren mithin 382,6 Gran Wassergehalt vorhanden, was auf 1000 Theile 830,4 Theile Wasser und 169,6 Theile trockner Substanz beträgt.

b. Mechanische Zerlegung.

45 Unzen Früchte wurden von der Oberhaut und von den Kernen befreit.

Sie gaben 32 Unzen Fleisch oder Mark,
10 — Schale mit anhängendem wenigem Mark
3 — Kerne, welche aus
300,2 Gran weissen süssern Kernen,
1084 Kernenschalen,
56,8 braunen Oberhäuten bestanden.

c. Bestimmung flüchtiger Theile.

Eine Partie frischer, völlig reifer Früchte wurde zerkleinert in einer geräumigen Glasretorte einer Destillation mit Wasser unterworfen, wobei mittelst, zwischen dem Tubus eingelegter Leinwandstreifen, welche mit essigsaurem Blei getränkt waren, der etwaige Schwefelgehalt erforscht wurde, der sich allerdings auch durch Bräunung dieser Streifen zu erkennen gab. Das wässrige Destillat besass den Geruch der reifen Aprikosen, gleichsam ätherisch und höchst angenehm. Auf der Oberfläche dieses Destillats zeigten sich kleine Striemen von ätherischem Oele, welche bei hinzukommender neuer Menge des Destillates wieder verschwanden. Nach 24stündigem Stehen schieden sich kleine weissliche Flöckchen aus, von seidenartiger, überaus zarter Beschaffenheit. Mit Aether geschüttelt, nahm selbiger diese Flöckchen in sich, zu mehrerem Beweise, dass diese das ätherische Oel ausmachten. Das wässrige Destillat verhielt sich gegen einige Reagentien also:

Kalkwasser: keine Trübung,

Barytwasser und salzsaurer Baryt: ebenso,
Silbersalpeter: geringe opalisirende Trübung,
Goldlösung: keine Einwirkung,
Bleiessig: ohne Reaction.

d. Ausziehung mit kaltem Wasser,

a. des Markes.

Sechs und zwanzig Unzen des Markes oder Fleisches wurden fein zerrieben, zwischen Leinwand geschlagen und in einer verzinnten Presse gut gepresst.

Sie lieferten 23 Unzen und 2 Drachmen breiartigen Saft und 2 Unzen 4 Drachmen Faserrückstand. Der breiartige Theil wurde mit kaltem Wasser anhaltend geschüttelt, der kalte Auszug abfiltrirt, der Rückstand ausgepresst.

Mit Reagentien zeigte derselbe nachstehendes Verhalten:

Gallustinctur: Trübung.

Essigsaurer Baryt: geringen weissen Niederschlag.

Essigsaures Blei: starken, weissen, flockigen Niederschlag, in Salpetersäure, ohne Brausen, löslich.

Lackmus wurde stark geröthet.

Schwefelsaures Silber: geringer Niederschlag.

Kupferammoniak: apfelgrüne Färbung mit geringer Trübung.

Sauerkleesaures Ammoniak: starken weissen Niederschlag.

Salzsaures Eisen: blassgrünliche Färbung.

Beim Aufkochen des kalten Auszugs sonderten sich einzelne weisse Flocken aus, welche auf einem Filter gesammelt, sich wie Eiweiss verhielten. Der Auszug wurde mit Bleizukkerlösung zersetzt und sowohl der Niederschlag, als die flüssige Portion mittelst Schwefelwasserstoffgas behandelt.

Die flüssige Portion gab beim Abdunsten eine süsse, braune Masse, welche durch Digestion mit Alkohol in zwei Theile zerfiel:

1) einen auflöslichen, der nach dem Verdunsten des Alkohols als eine hellcitronengelbe zähe Masse von süssem Geschmack zurückblieb, sich in Wasser und Alkohol löslich zeigte, im Feuer aufblähete unter dem Geruch verbrennenden Zuckers.

Die wässerige Auflösung gab mit Bleizucker kaum eine Trübung, mit salzsaurem Baryt wie Kalkwasser keine Veränderung, mit Kleesalz Spuren einer Trübung. Mit Hefen ver-

setzt, der Einwirkung der Wärme ausgestellt, entwickelte sich bald eine geistige Gährung. Dieser Antheil ist Schleimzucker, seine Menge 40,0 Gran. Der in Alkohol gelöste Theil war: Gummi, dessen Menge 27,0 Gran betrug.

Verhalten der aus dem Bleiniederschlage erhaltenen Stoffe. Nach dem Abdunsten derjenigen Flüssigkeit, welche von dem mit Wasser zerrührten Bleiniederschlage bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhalten war, blieb eine syrupartige bräunliche Flüssigkeit zurück, welche mit Alkohol geschüttelt, sich zum Theil auflöste, jedoch 60,0 Gran Gummi zurückliess, welches sich wie das vorhin beschriebene verhielt. Die alkoholische Lösung gab, nach dem Abdunsten, wieder eine stark syrupartige Masse von angenehm säuerlichem Geschmack, deren Eigenschaften weiter unten näher ermittelt werden sollen, und welche hier als unreine Citronensäure angeführt wird, deren Menge 12,4 Gran betrug.

β. der Schale.

Ausgepresst gaben 10 Unzen der Schale 6 Unzen 5 Drachmen Saft und 3 Unzen 3 Drachmen Faser.

Die Fasern wurden in einem Porcellanmörser zerrieben, destillirtes Wasser aufgegossen, dasselbe sodann mit dem dicken gepressten Saft vereinigt, und längere Zeit hindurch geschüttelt. Die filtrirte wässerige Extractbrühe gab mit essigsaurem Blei starken wolkigen Niederschlag, mit schwefelsaurem Silber grauen Niederschlag, mit Kupferammoniak dunkelgrüne Färbung, mit oxalsaurem Ammoniak schwachen Niederschlag. Beim Aufkochen wurden keine Eiweissflocken wahrgenommen. Die Hälfte des kalten Auszugs ward abgedunstet. Man erhielt ein gelbbraunes hygroskopisches Extract, von zäher, klebriger Beschaffenheit, angenehm säuerlichem Geschmack. Derselbe gab an Alkohol einen Stoff ab, welcher nach dem Verdunsten eine in Masse rothgelbe, bei der Zertheilung gummiguttigelbe Farbe zeigte, einen angenehm aprikosenartigen Geruch besass. Mit Aether geschüttelt nahm dieser den gelben Farbstoff auf, der aufs Ganze berechnet 8,0 Gran betrug und unten näher beschrieben werden soll. Er soll hier der Kürze wegen als gelber, fettiger Farbstoff aufgeführt werden. Aether hatte ungelöst einen kleinen Antheil Schleimzucker hinterlassen: von bräunlicher Farbe; an Gew. 12,0 Gr., der etwas citronensaurehal-

tig war. Der mit Alkohol behandelte, und darin ungelöste Antheil bestand aus Gummi mit anhängender Säure und betrug 20,0 Gr.

e. Ausziehung mit heissem Wasser,

α. des Markes.

Der von der Behandlung mit kaltem Wasser gebliebene Markrückstand ward jetzt mit kochendem destillirtem Wasser ausgezogen, so lange dasselbe noch etwas aufnahm, dann colirt, auf ein Drittheil abgedunstet und mit Reagentien versucht, wobei dieselben Resultate wie beim kalten Auszug erhalten wurden. Das Extract ward behutsam zur starken Syrupsconsistenz gebracht, dann mit absolutem Alkohol geschüttelt, und, wie oben angegeben, zerlegt und folgende Theile erhalten:

1) hellgelber in Aether löslicher, fettiger Farbstoff, an Gewicht . . . . . 9,0 Gr.
2) hellgelber Schleimzucker . . . . . 32,0 —
3) zimmtbraunes Gummi . . . . . 12,0 —
4) unreine Citronensäure, mit etwas Aepfelsäure 20,0 —

β. der Schale

gab dieselben Bestandtheile, als das Mark, jedoch noch einen fünften Stoff: Gerbstoff, der in so kleiner Menge vorhanden war, dass er nicht füglich abgeschieden werden konnte, weshalb er nur als Spur angeführt werden kann. Die Mengen dieser Stoffe sind folgende;

1) gelber Farbstoff 4,0 Gr.
2) Schleimzucker 20,0 Gr.
3) Gummi 8,0 Gr.
4) Citronensäure 4,26 Gr.
5) Gerbstoff (Spuren).

f. Behandlung mit Aether,

α. des Markes.

Der mit Wasser erschöpfte Rückstand des Markes ward nach dem Trocknen mit Aether extrahirt, welcher sich schön grünlichgelb färbte; er hinterliess beim Abdunsten einen Rückstand, welcher grasgrün, theils saffrangelb gefärbt erschien. Der grüne Antheil war von dünner, fettiger Consistenz, etwas bitterlichem Geschmack, phyllochlorähnlichem Geruch, brannte mit russender Flamme, löste sich in Aether, Alkohol, auch

Schwefelalkohol, ätherischen und fetten Oelen auf, wurde von kochendem Wasser in kleiner Menge ebenfalls aufgenommen und verhielt sich als Phyllochlor; seine Menge betrug 1,0 Gr.

Der gelbgefärbte Antheil dieses ätherischen Extracts erschien als körnige Anhäufungen von wachsartiger Consistenz und ist als safrangelber Wachsstoff mit Spuren salzsauren Natrons anzusehen.

β. der Schale

verhielt sich ebenso als des Markes und gab in Aether einen grünen Stoff ab, welcher als Phyllochlor, und einen safrangelben, welcher als Wachsstoff anzusehen. Ersterer betrug an Menge 0,33 Gr. und letzterer 0,50 Gr.

g. Behandlung mit Alkohol,

α. des Markes.

Die von der Digestion mit Aether rückständig gebliebene Masse wurde mit Alkohol von 92% ausgezogen, so lange eine neu aufgegossene Portion Alkohol sich noch färbte. Die Tinctur wurde der Destillation unterworfen und ein 12,0 Gr. betragender Rückstand erhalten von gelbgrüner Farbe, weicher Consistenz eines thierischen Fettes, ohne Geruch, von fettig bitterlichem Geschmack. In der Flamme verbrannte er mit dem Geruche des Phyllochlors und hinterliess eine erdige Asche. Sein Verhalten im Allgemeinen war das des Phyllochlors, von dem es jedoch durch die mehr safrangelbe, nur wenig grünliche Farbe sich unterschied, daher es denn dem oben gedachten gelben, fettigen Farbstoff beizuzählen ist.

β. der Schale.

Man erhielt ganz denselben Stoff aus dem Schalenrückstande, dessen Menge jedoch nur 5,0 Gr. betrug.

Zweiter Abschnitt.

Analyse mittelst Salzsäure und Aetzkali.

a. Behandlung mit Salzsäure,

α. des Markes.

Derjenige Rückstand, welcher nach der Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether als Faserstoff zurückgeblieben war, wurde noch der Einwirkung des, mit Salzsäure versetzten Wassers ausgesetzt, welches man damit eine Zeit lang ko-

chen liess, sodann eine zweite Portion Wasser aufgoss und so fortfuhr, bis dasselbe zuletzt ungefärbt blieb. Das rückständige Ungelöste wurde mit destillirtem Wasser abgewaschen, bis Lackmuspapier nicht mehr vom Abgelaufnen geröthet wurde, und dann getrocknet, die Extractbrühe aber auf etwa 6 Unzen abgedunstet und bei Seite gestellt. Es sonderte sich eine zimmtbraune Substanz ab, welche auf einem Filter gesammelt, ausgesüsst und getrocknet wurde, die ihrem Verhalten nach als gummöser Farbstoff oder künstliches Gummi zu betrachten ist.

Der noch flüssige Theil des salzsauren Extracts ward jetzt mit Kalilösung gesättigt, wobei ein Niederschlag entstand, welcher nur 5,0 Gr. betrug, frisch von schleimiger Consistenz, nach dem Trocknen hart, spröde, schwer zerreiblich war, eine der Chocolate ähnliche Farbe besass, und sich dem vorhin erwähnten gummösen Farbstoff ganz ähnlich verhielt. Sein Gewicht war 8,0 Gr.

β. der Schale.

Auch der salzsaure Auszug der Schale gab ganz dieselben Stoffe als jene des Markes, nur mit dem Unterschiede, dass der dabei erhaltene gummöse Farbstoff einen kleinen Hinterhalt an Gerbstoff zeigte, welcher mit salzsaurem Eisen als grünfällender angezeigt wurde. Die ganze Menge des Farbstoffs mit Einschluss des Gerbstoffs betrug 6,0 Gr.

b. Behandlung mit Aetzkali,

α. des Markes.

Nach der Erschöpfung durch verdünnte Salzsäure war von dem Marke noch ein Rückstand verblieben, welcher mit verdünnter Aetzkalilauge kochend extrahirt wurde. Die Extractbrühe ward auf 6 Unzen abgedunstet und als sie nach längerm Ruhigstehen keinen Niederschlag absonderte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei ein dunkelbrauner Stoff herausgeschieden wurde, der gesammelt, ausgewaschen und getrocknet 8,5 Gr. betrug, und als gummiger Faserstoff betrachtet wurde, wie unten näher beschrieben ist.

β. der Schale

lieferte ganz ähnliche Resultate. Die Menge des Stoffes war 6,5 Gran.

Dritter Abschnitt.

Einäscherung.

Die oben gedachten 78,0 Gr. getrockneter Aprikosen, Rückstand von 460 Gr. frischer Früchte, wurden eingeäschert, und gaben 0,75 Gr. röthlichgrauer Asche, welche bestand in ein wenig kohlensaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, mit einer Spur salzsaurem Kalk, ferner einer kleinen Menge Eisenoxyd, Manganoxyd und Kieselerde.

Kupfer enthielt diese Asche nicht. Das Eisen kann zum Theil von aussen hinzugekommen sein, indem zum Zerschneiden der Früchte ein Messer diente, welches, wie bei dem vorwaltendem Gehalte an Säure in diesen Früchten sehr natürlich, angegriffen sich zeigte, indess der Umstand, dass Früchte, welche blos mit den Fingern getheilt und dann eingeäschert waren, auch Eisengehalt zeigten, macht das Vorkommen dieses Metalls in gedachter Frucht unzweifelhaft. Die Gegenwart des Kalks hat sich schon mehrere Male in derselben Frucht in obiger Analyse erwiesen, und auch die Gegenwart des Schwefels hat sich bei der Destillation gezeigt. — Kieselerde mag in kleiner Menge in den Früchten vorkommen, doch ist dieses nicht ganz unbezweifelt erwiesen, weil einige in der Asche angetroffene Sandkörnchen für ein zufälliges Hinzukommen derselben sprechen.

Resultate der Analyse.

1000 Gr. der Frucht lieferten:

Aetherisches Oel, Schwefel, Eiweissstoff	Spuren
Schleimzucker	3,30
Gummi	3,83
Citronensäure	1,807
Aepfelsäure	Spuren
Farbstoff, safrangelber, fettiger .	090
Wachsstoff, mit Spur salzs. Natrons	0,480
Gerbstoff	Spuren
Phyllochlor	0,036
Farbstoff, gummöser, zimmtbrauner	0,753
Gummiger Faserstoff	0,806
Pflanzenfaser	157,696
Wasser	830,4.

Bevor wir zu der genauern Beschreibung der nähern Be-

standtheile der Aprikosenfrüchte übergehen, müssen wir erst noch der Zerlegung der rückständigen Theile dieser Früchte, nämlich des Kerns mit seinem Inhalt, gedenken. Wie wir oben gesehen haben, lieferten 45 Unzen Früchte 3 Unzen, also den 15. Theil Kerne mit den Schalen, welche aus 5 Drachmen eigentlicher Kerne und 2 Unzen 3 Drachmen holzigem Faserstoff bestanden. Das Oberhäutchen des Kernes betrug aber 56 Gr., mithin der weisse mandelartige Stoff 4 Drachmen 4 Gran.

II. Hauptabschnitt.

Analyse der Schale des Kerns.

Erster Abschnitt.

Analyse mittelst Alkohol, Aether und Wasser.

a. Behandlung mittelst Alkohol.

Eine Unze oder 480,0 Gr. wurden, fein gepülvert, mit Alkohol digerirt, so lange der Alkohol noch gefärbt erschien. Die Tinctur ward abdestillirt, wobei ein gelbbrauner Rückstand blieb, 21,0 Gr. im Gewicht, welcher bei der Behandlung mit Wasser einen ansehnlichen Rückstand hinterliess, der sich bei näherer Prüfung, deren Resultate weiter unten, bei der Betrachtung der einzelnen Bestandtheile, angeführt sind, als ein eigenthümliches braunes, in Aether und ätherischen Oelen lösliches Harz zu erkennen gab, dessen Menge 9,0 Gr. ausmacht. Der vom Wasser aufgenommene Antheil blieb, bei gelindem Abdunsten, als dunkelgelbbraune Substanz zurück, die nach der weitern Ermittelung als gering gerbstoffhaltiges, gummiges Extract, oder besser, als Gummi mit ein wenig Gerbstoff bestimmt werden musste.

b. Behandlung mittelst Aether.

Der vom Alkohol nicht aufgenommene Antheil der Schale, der nunmehr eine bleichere Farbe besass, wurde mit Aether digerirt, der jedoch nur eine Spur jenes vorhingedachten braunen Harzes aufnahm, weshalb zur

c. Behandlung mit heissem Wasser

geschritten wurde, nachdem ich mich zuvor überzeugt hatte, dass kaltes Wasser ohne Einwirkung auf den Stoff blieb. Das Decoct wurde eingedunstet und sodann behutsam getrocknet. Es blieb ein 8,0 Gr. betragendes braunes Extract zurück, wel-

ches mit Alkohol digerirt wurde, der 1,0 Gr. braunes Harz aufnahm. — Die vom Alkohol ungelöst gebliebenen 7,0 Gr. besassen einen etwas salzigen adstringirenden Geschmack. In der Auflösung zeigten die Reagentien Extractivstoff mit ein wenig Gerbstoff, salz- und schwefelsaurem Kalke.

Zweiter Abschnitt.

Analyse mit stärker eingreifenden Mitteln.

d) Behandlung mit Aetzkali.

Nachdem nun die Schalensubstanz an, in den milden Auflösungsmitteln löslichen Stoffen erschöpft war, liess ich eine Einwirkung eines stärker eingreifenden Mittels, die des Aetzkalis folgen, von welchem ich die mächtigere Einwirkung hoffen durfte. Ich nahm dazu 60 Gr. trockenes, chemisch reines Aetzkali auf 16 Unzen Wasser, und liess auf 8 Unzen einkochen, nahm dann halb so viel Wasser mit 15 Gr. Aetzkali, und fuhr so fort, so lange noch etwas gelöst wurde. Der Faserrückstand wurde wohl ausgewaschen und getrocknet, die Extractflüssigkeit aber auf 6 Unzen abgedampft und sodann ruhig bei Seite gestellt, wobei ein schmuzig brauner Stoff sich ablagerte, welcher wohl ausgesüsst, ausgetrocknet, mit grünbrauner Farbe erschien, von etwas schleimigem Geschmak war, in Alkohol unlöslich blieb, in der Flamme sich schwierig einäschern liess, und erdige Asche gab. Die wässerige Lösung zeigte sich klebrig, bei grösserer Verdünnung bewirkte Bleizucker ein eisartiges Gerinnen, so wie Kalkwasser, Alkohol und Quecksilberätzsublimat völlige Niederschlagung des Aufgelösten. Ich halte diesen Stoff für künstlich aus dem Faserstoff durch das Aetzkali erzeugten Gummistoff, dessen Menge 32,50 Gr. betrug.

Bei dem Zusatze von verdünnter Schwefelsäure zur rückständigen Extractbrühe sonderte sich ein, in seinem Verhalten ganz ähnlicher Stoff ab, dessen Menge 53,50 Gr. ausmachte.

Dritter Abschnitt.

Veraschung.

120,0 Gr. des Schalenpulvers wurden in einem Platintiegel eingeäschert, und gaben 6,0 Gr. röthlich grauer Asche von etwas salzigem, doch vorherrschend erdigem Geschmack. Mit Wasser gekocht nahm dasselbe einen Antheil der Asche in sich,

und hinterliess nach dem Abdunsten 1,5 Gr. schwefelsauren Kalkes. Das Ungelöste liess bei der Behandlung mit Salzsäure 3,5 Gr. Kieselerde zurück. Die Lösung enthielt nur Eisenoxyd mit einer Spur Kalk 1,0 Gr.

Resultate der Analyse auf 1000 Gr. berechnet:

Braunes, in Aether und ätherischen Oelen lösliches Harz	18,09
Gummi	24,12
Gerbstoff	Spuren
Extractivstoff mit schwefelsaurem Kalk . . .	14,45
Künstliches Gummi	179,85
Faserstoff, Wasser und Verlust	764,19.

III. Hauptabschnitt.

Analyse des innern Kernes,

a) des Oberhäutchens.

Wie schon oben erwähnt, wurden die Kerne von den Oberhäutchen befreit, um sowohl den mandelartigen Kernstoff, als auch die Oberhäutchen für sich zu untersuchen.

α) Bestimmung der Feuchtigkeit.

56,0 Gr. der Oberhäute gaben nach dem Trocknen 32,0 Gr. Rückstand, enthielten mithin 24,0 Gr. Feuchtigkeit.

β) Behandlung mit Aether.

50 Gr. des Oberhäutchens wurden mit Schwefeläther extrahirt, welcher indess nur wenig lösende Einwirkung zeigte, indem bei dem Abdunsten des ätherischen Auszugs nur 2,0 Gr. einer weissen, etwas ins Röthliche neigenden, weichen, fettigen Masse, von der Consistenz eines weichen, thierischen Fettes zurückblieben, von mildem, öligem Geschmack, geringem, nicht angenehmem Geruche. Ueber der Flamme erhitzt entzündete sich dieses Oel nicht, stiess einen Geruch wie erhitzte, fette Oele aus, gab dann in den Augen beissende Dämpfe und hinterliess eine glänzende Kohle. Kalter Alkohol löste dieses fette Oel nicht, wohl aber heisser. Mit Aetzammoniak wie mit Aetzkali erfolgte Seifenbildung. Schwefelsäure zeigte kalt keine Einwirkung, beim Erwärmen Verkohlung. Mit fetten und ätherischen Oelen erfolgte sehr leicht Vereinigung. Mit Wasser erhitzt sonderten sich Oeltropfen auf der Oberfläche ab. Demnach ist dieses Oel als ein concretes fettes anzusehen.

γ) Behandlung mit Alkohol.

Die vom Aether unangetastet gebliebenen Oberhäute wurden mit Alkohol ausgezogen, welcher, wie der Aether, ebenfalls nur geringe Einwirkung zeigte. Der Rückstand nach der Verdunstung des Weingeistes betrug 2,0 Gr., welcher sich, wie der unten näher zu beschreibende Zucker aus dem Kerne, verhielt, und noch einige Oelspuren zeigte.

δ) Behandlung mit Wasser

gab 8,0 Gr. chokolatbraunes Extract, von salzigem, sonst keinem hervorstechendem Geschmack. Unter der Flamme ohne Aufblähen und Schmelzen verkohlend, und eine, salzsaures Natron und salzsauren Kalk haltende Asche gebend. Die Auflösung verhielt sich gegen Reagentien also:

Zinnchlorür, geringe Trübung.

Kalkwasser, starke Trübung.

Baryt, vollkommener Niederschlag.

Bleizucker, ebenso.

Oxalsaures Ammoniak, Niederschlag.

Silbersalz, Niederschlag.

Dieses Extract ist als gummiges Extract mit salzsaurem Natron und Kalk anzusehen.

ε) Behandlung mit Aetzkali.

Nach dem Ausziehen mit Wasser waren noch 20,0 Gr. völlig trockene Schalen oder Oberhäute zurückgeblieben, welche mit verdünnter Aetzkalilauge ausgekocht wurden. Die Auszugsflüssigkeit ward abgedunstet, und setzte einen flockigen Körper ab, welcher ausgesüsst und getrocknet 2,75 Gr. betrug, eine braune Farbe, etwas schleimigen Geschmack besass, sich nicht leicht, aber doch vollkommen im Wasser löste, dann schwer durch Papier zu filtriren war, in der Flamme unter Ausstossung des Geruchs verbrennenden Horns verkohlte, ohne sich jedoch aufzublähen, und veraschte ohne Flamme. In Alkohol gänzlich unlöslich. Die Lösung wurde von Kalkwasser und Quecksilbersublimat gefällt, und ich glaube, dass diese Substanz, künstliches Gummi, durch Einwirkung der Aetzlauge auf die vegetabilische Faser, entstanden ist. Die Menge betrug 2,75 Gr. Die rückständige Flüssigkeit schied bei der Sättigung mit verdünnter Schwefelsäure eine flockige Substanz aus, welche sich in ihrem Verhalten dem gedachten, künstlichen Gummi analog zeigte, und 2,50 Gr. wog.

ζ) Veraschung.

Jetzt waren noch 14,75 Gr. Faser zurück, welche eingeäschert 2,0 Gr. weissen Aschenrückstand gaben, der aus schwefelsaurer und salzsaurer Kalk- und Talkerde, und Kieselerde bestand.

η) Resultate der Analyse auf 1000 Theile berechnet:

Concretes fettes Oel	35,7 Gr.
Zucker	35,7 -
Gummiges Extract mit Salzen . .	142,8 -
Pflanzenfaser	231,00 -
Wasser	427,4 -
Künstlicher Gummistoff . . .	126,7 -
	999,30 -
Verlust	0,70 -
	1000,0 -

b) Des innern Kernes.

Behandlung mit Aether.

300 Gr. der von dem Oberhäutchen befreiten mandelartigen Kerne wurden fein zerrieben, mit Aether in Digestion gestellt, so lange als dieses Lösungsmittel noch etwas aufnahm. Beim Abdunsten des Aethers blieben 70 Gr. eines weissen, ein wenig ins Grünliche neigenden Oeles zurück.

Behandlung mit Alkohol.

Die mit Aether ausgezogene Kernensubstanz ward mit Alkohol digerirt, und derselbe einige Mal erneuert, bis eine neu aufgegossene Portion desselben Weingeists ohne Einwirkung blieb. Die alkoholischen Auszüge liessen beim Abdunsten 38,0 Gr. eines weissen krystallinischen Zuckers zurück.

Behandlung mit Wasser.

Die weisse, mit Alkohol und Aether ausgezogene Kernensubstanz wurde mit kaltem destillirtem Wasser macerirt, unter fleissigem Umschütteln und nach nicht mehr Statt findender Einwirkung der wässrige Auszug abgedampft. Es wurden 31,50 Gr. eines weissgelben, trockenen, spröden Gummis, von schleimigem, etwas salzigem Geschmack erhalten.

Die Ausziehung mittelst kochenden Wassers

ward zugleich mit einer Destillation in Verbindung gesetzt, um eines Theils die im kochenden Wasser löslichen Bestandtheile zu erhalten, und anderen Theils zugleich die etwaige Gegen-

wart der Blausäure zu ermitteln, auf welche freilich der Versuch deshalb nicht entscheidend sein konnte, weil die Masse bereits mit verschiedenen Ausziehungsmitteln behandelt worden, und auch einige Zeit lang auf dem Filter dem Einflusse der Luft ausgesetzt gewesen war. Das Destillat besass einen brenzlichen, den gerösteten Mandeln ähnlichen Geruch, zeigte weder eine saure noch alkalische Reaction, Eisensalze bewirkten weder Färbung noch Niederschläge, mithin ward kein Blausäuregehalt wahrgenommen.

Das Decoct ward vom ungelösten Rückstande entfernt, durchgeseihet und abgedunstet; es lieferte 12,0 Gr. eines hellgelben glänzenden Körpers in dünnen Blättchen, welcher sich durchaus wie das oben angeführte Gummi verhielt.

Ausziehung mittelst Aetzkali.

Nach geschehener zweimaliger Ausziehung des Kernenrückstandes mittelst kochenden Wassers, und gewonnener Ueberzeugung, dass dieses Lösungsmittel nichts mehr aufnahm, ward der ungelöste Rückstand mit sehr verdünnter Aetzkalilauge extrahirt, welche eine milchigte Lösung gab, aus der sich nichts schied, weshalb die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt wurde, wodurch ein Niederschlag in Gestalt feiner weisser Flocken sich abschied, welcher wolkenförmige Zusammenhäufungen bildete. Beim Sammeln derselben auf dem Filter blieb eine gelbweisse Masse zurück, von schlüpfriger Consistenz, welche nach dem Austrocknen gelbbräunlich erschien und eine spröde Consistenz angenommen hatte, und sich wie ein, durch die Einwirkung des Aetzkalis auf den Faserstoff erzeugtes, künstliches Gummi verhielt. Seine Menge betrug 80,0 Gr.

Einäscherung.

Der noch 25,0 Gr. betragende Rückstand des Samenkernes ward eingeäschert, und gab 5,0 Gr. einer grau aussehenden Asche, von erdigem Geschmack. Wasser zog daraus schwefelsauren Kalk, nebst einer Spur salzsauren Kalkes. Der Rückstand brausste beim Uebergiessen mit Säure auf, die saure Lösung enthielt Eisenoxyd und ein wenig Kalk; im Rückstande blieb Kieselerde mit Spuren von Eisen.

Resultate dieser Analyse.

1000 Gr. des Samenkernes gaben:

Fettes, mildes Oel	233,33 Gr.
Krystallinischen Zucker	126,66 -
Gummi	145,00 -
Künstliches Gummi (durch Aetzkali erzeugt)	100,0 -
Eiweissstoff	Spuren
Faserstoff	83,33 -
Wasser	311,68 -
	1000,0. -

Genauere Betrachtung der merkwürdigern nähern Bestandtheile der Aprikosen.

I. Aus den Früchten.

A. Aetherisches Oel.

Das Vorhandensein eines solchen war nach dem bekannten angenehmen Geruche der reifen Früchte wohl zu vermuthen, und wirklich hat die Analyse diese Vermuthung bestätigt. Es erschien in Form von ölartigen Streifen auf dem wässrigen Destillate, welche nach längerer Berührung mit atmosphärischer Luft, als Flöckchen von seidenartiger, überaus zarter Beschaffenheit erschienen. Aether nahm diese Flöckchen in sich auf. Um eine hinreichende Menge dieses concreten ätherischen Oeles (Stearopten) zu erhalten, alle Eigenschaften desselben zu ermitteln, möchte eine sehr ansehnliche Menge der Früchte nothwendig werden, deren Verwendung die Arbeit selbst kostspielig machen würde. Ich muss mich hier damit begnügen, die Gegenwart dieses Stoffes nachgewiesen zu haben.

B. Gummi.

Die Farbe desselben war hellzimmtbraun, von trockner Beschaffenheit, spröde, schwer zerreiblich, in der Flamme stark aufblähend, eine leichte netzförmige Kohle und erdige Asche gebend. In Wasser gelöst, demselben eine klebrige Beschaffenheit ertheilend. Die verdünnte Auflösung gerann beim Zusatze von Bleizuckerauflösung, gab mit Kalkwasser wie mit Quecksilbersublimat einen starken, flockigen Niederschlag, mit Zinnlösung einen gelécartigen Niederschlag, mit Alkohol und mit Galläpfeltinctur eine gänzliche Abscheidung des in Wasser gelösten Gummistoffes.

C. Schleimzucker.

Gelb von Farbe, in Form eines starken Syrups, beim Aussetzen an warme Orte nicht krystallisirend, von schleimig süssem Geschmack. In Digestion mit Wasser und Hefen gestellt, nur langsam in geistige Gährung, dann aber schnell in saure übergehend. In der Flamme aufblähend, unter Ausstossen des Geruchs verbrennenden Zuckers. In der wässrigen Lösung: Barytsalz nicht fällend, Kalkwasser ebenfalls nicht, mit Kleesalz und Bleizucker geringe Trübung gebend.

D. Gelber Farbstoff.

Der gelbe Farbstoff, welcher das fleischige Mark wie das Oberhäutchen dieser Früchte durchdrungen hat, verhielt sich also: Form eines starken Extracts oder eines festen concreten Oeles; Farbe gummiguttigelb, ins Röthliche neigend; Geschmack fettig, nicht bitterlich. — In Aether, Alkohol, ätherischen und fetten Oelen löslich. Mit Aetzammoniak und Aetzkali Seife bildend. In der Flamme zerfliessend, unter Russabsatz brennend.

E. Wachsstoff.

Von der Consistenz des Wachses und ähnlichem Geschmack, ohne Geruch, stark an den Zähnen hängend, in der Flamme einen wachsähnlichen Geruch ausströmend. In Alkohol löslich, beim Wasserzusatz trübe werdend. Beim Kochen mit Wasser ging die schöne gelbe Farbe in eine schmuziggraue über. Chlorwasser zerstört die Farbe nicht weiter. Das Wasser nahm eine Spur salzsauren Natrons in sich. Salpetersäure wandelte die Farbe in eine schmuziggrüne um. Schwefelsäure verkohlte den Stoff. Aetzammoniak löste den Stoff auf. Aetzkali gab mit demselben eine feste Seife. Kreosot bewirkte Auflösung.

F. Gerbstoff

gab sich durch die mit Eisenlösungen entstehenden Niederschläge zu erkennen, und fand sich nur in dem Oberhäutchen der Früchte vor, in welchem derselbe auch nur in kleinen Mengen sich zeigte, weshalb auch die Reindarstellung des Gerbstoffs nicht gelang.

G. Aepfelsäure.

fand sich in der unreinen Citronensäure, welche den Früchten in ansehnlicher Menge eigen ist, in kleinen Antheilen vor,

welche sich durch die Reaction mit schwefelsaurem Kupferammoniak als äpfelgrüner Niederschlag zeigte.

H. Citronensäure.

Da die Menge der erhaltenen Säure zu klein war, um die Eigenschaften derselben hinlänglich zu erforschen, so suchte ich mir zuvörderst eine grössere Quantität zu verschaffen, indem ich einige Pfunde der reifen Früchte mit Wasser auszog, so lange dasselbe noch Säure aufnahm, sodann Bleizuckerlösung in die Flüssigkeit goss, bis kein Niederschlag mehr entstand. Dieser Niederschlag ward in Wasser gerührt, mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt, filtrirt, abgedunstet, und mit Alkohol behandelt, wobei etwas Gummi zurückblieb. Die weingeistige Lösung ward gelinde abgedunstet, und lieferte eine gelbbraune, syrupartige Flüssigkeit, welche beim Aussetzen an warme Luft krystallinische Ansätze zeigte.

In Wasser zeigte sich diese Säure leicht löslich, schwieriger in Alkohol.

Die Lösung in Wasser verhielt sich gegen Reagentien also:

Lackmus wurde stark geröthet.

Bleizucker weissen starken Niederschlag.

Kalkwasser Niederschlag, in Salpetersäure löslich.

Kalilösung gab nach der Sättigung eine braune hygroskopische Salzmasse.

Kohlensaures Natron gab ein braunes Salz, welches ebenfalls ein wenig Feuchtigkeit zeigte.

I. Phyllochlor.

Eine kleine Menge Phyllochlor darf hier nicht befremden, denn ganz wahrscheinlich rührt die grüne Färbung der unreifen Früchte von dieser, im Reiche der Vegetation so weit verbreiteten Substanz her. Dieses Phyllochlor scheint mit zunehmender Reife bei diesen Früchten in den eigenthümlichen, ins Röthliche neigenden Farbstoff überzugehen, der, ausser der Farbe und dem eigenthümlichen bitterlichen Geschmack des Phyllochlors, sonst manche Eigenschaft mit demselben gemeinschaftlich hat.

K. Wasser.

Der Gehalt an Wasser ergab sich besonders durch das behutsame Austrocknen eines Antheils der reifen Früchte, wo-

bei von 1000 Theilen 830,4 verloren gingen. Auch zeigte es sich, als man eine Portion der frischen Früchte auspresste, und den Saft der Destillation unterwarf. Es wurde anfangs reines, helles Wasser erhalten, welches später einen brandigen Geruch annahm.

II. Aus den Kernen.

L. Fettes Oel.

Sowohl durch Auspressen als durch Digestion mit Aether ist dieses fette Oel zu erhalten. Es besitzt eine weisse, ein wenig ins Grünliche neigende Farbe, ist geruchlos, von mildem Geschmack, dem Mandelöl ähnlich. Alkohol nahm davon nur siedend ein wenig auf. Mit Aetzammoniak bildete es ein Liniment, mit Aetzkali eine Seife. Mit concentrirter Schwefelsäure gab dieses Oel eine dickflüssige Masse, von schön grünlich brauner Farbe, welche beim Zusatz von Wasser eine weiche, harzähnliche Substanz bildete, von pechartig aromatischem Geruche und bitterem Geschmack. Mittelst eines Dochtes brannte das Oel mit heller Flamme. Ueber Feuer erhitzt fasste dasselbe Flamme unter Russabsatz, und hinterliess eine leichte Kohle. Mit Bleioxyd gekocht, gab es keinen austrocknenden Firniss. Dieses Oel, welches sich aus grössern Quantitäten der Kerne mittelst Auspressen in reichlicher Menge würde darstellen lassen, liess sich sowohl als Speiseöl wie zum pharmaceutischen Gebrauche recht wohl anwenden, und zu letzterem Gebrauch ist es auch wirklich im südlichen Deutschland hin und wieder statt des Mandelöls verwendet worden.

M. Krystallinischer Zucker.

Schon der Geschmack zeigt den Gehalt an diesem Stoffe. Alkohol zieht denselben aus. Derselbe besass einen rein süssen Geschmack und weissgelbe Farbe, krystallinische Gestalt, war im Wasser leicht löslich, gab mit Quecksilbersublimat, Zinnsalz, Barytlösung und Kalkwasser Trübungen und Niederschläge. Beim Erhitzen über der Flamme blähte die Substanz ein wenig auf, stiess den Geruch des verbrennenden Zuckers aus, hinterliess eine leichte Kohle und ein wenig Asche. Mit Hefen der Wärme ausgesetzt, zeigte sich beginnende geistige Gährung.

N. Gummi.

Erschien mit weissgelber Farbe, in Form kleiner Blättchen, im trocknen Zustande sehr spröde, im feuchten zähe und klebrig, von schleimigem, dabei ein wenig salzigem Geschmack. Alkohol nahm nichts davon auf, Wasser dagegen reichlich. Die wässrige Auflösung besass eine dickliche Consistenz; Alkohol schied daraus das Gummi in wolkiger Form, Kalkwasser bewirkte erst nach längerer Zeit einen Niederschlag, Bleizucker einen weissen Niederschlag als gelatinöses Gerinnsel; ebenso wirkten Quecksilberätzsublimat und Zinnoxydul.

Schluss.

Wenn wir die Hauptresultate der vorstehenden Analyse zusammenfassen, so sind es diese:

1) Die gelbrothe Farbe der reifen Aprikosen rührt von dem eigenthümlichen fettigen Farbstoffe her.

2) Der geringe Glanz vom Gehalte an Wachs und Harz,

3) Der Geruch von einer kleinen Menge ätherischen Oeles.

4) Die Citronensäure, der Zucker und das ätherische Oel verleihen den Früchten den bekannten angenehmen süss-säuerlichen Geschmack.

5) In dem Oberhäutchen der Früchte findet sich etwas Gerbstoff.

6) Die Früchte sind arm an fester Substanz, enthalten dagegen reichlich wässerige Theile.

7) Der Faserstoff, bei weitem der grösste Antheil, liefert bei der Einäscherung eine geringe Menge Kalk, viel Kieselerde und Eisenoxyd.

8) Die holzige Schale des Kerns ist durch braunes Harz und Gummi gefärbt.

9) Sie enthält ferner ein wenig Extractivstoff mit schwefelsaurem Kalk.

10) Das braune Oberhäutchen des innern Kernes enthält viel wässrige Theile.

11) Seine Färbung rührt von gummigen, extractivstoffhaltigen Theilen her.

12) Es enthält ferner concretes fettes Oel und Zucker.

13) Die Asche enthält Kalk, Talkerde und Kieselerde.

14) Der innere weisse Kern enthält gegen ein Dritttheil Wasser.

15) Sein glänzendes Ansehen rührt von sehr ansehnlichem Gummigehalt her.

16) Sein Geschmack wird hauptsächlich durch dieses Gummi, durch fettes mildes Oel und Zucker bedingt.

17) Der Gehalt an eigentlichem Eiweissstoff ist sehr gering.

18) Der Gehalt an Faserstoff beträgt etwas über ein Elftel seines Gewichts.

19) Derselbe liefert nach der Einäscherung Kalk, Kieselerde und Eisenoxyd.

III.

Ueber das Pigment der Knoppern, und Anwendung des Knoppernextractes in der Baumwollen- und Leinen-Druck- und Färbekunst,

vom

Dr. v. Kurrer, in Prag.

(Aus den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen u. s. w. 1835. Sept. und October.)

Unter Knoppern werden Auswüchse an den Kelchen mehrerer Eichen, insbesondere aber der Sommer- und Wintereiche verstanden. Sie entstehen durch den Stich eines Insects an den noch jungen Kelchen der Eicheln, daher sie mit dem Kelch der Eichel alle Mal zusammenhängen. In ihrer Gestalt erscheinen die Knoppern flach gedrückt, unförmlich eckig, beinahe stachlig, ziemlich gross, fest und reif bräunlich-weiss gefärbt. Sie wachsen in allen milden Ländern, am häufigsten aber in warmen Jahren, die den Insecten besonders günstig sind, in Ungarn, Mähren, Steiermark, Croatien, Slavonien und Natolien. Die letztern, welche unter dem türkischen Namen Bazgendye vorkommen, werden vorzüglich geschätzt. Ungarn allein soll jährlich 200,000 presburger Metzen ausführen. Im Handel versteht man unter orientalischen Knoppern die Kelche einer sehr grossen Art von Eicheln, die von der Ziegenbarteiche (Quercus aegilops) abstammen. Man bezieht sie von Smyrna, den griechischen Inseln Samos und Cypern. Die Eiche, welche jene Früchte trägt, wird von den Griechen Valonida, die Früchte selbst aber Velani genannt. Der Kelch be-

sitzt oftmal die Grösse eines mittelmässigen Apfels und ist mit scharfen Schuppen versehen. Die Eichel sitzt ganz im Kelch, dessen Rand mit der Eichel von gleicher Höhe ist, und nur so viel Oeffnung hat, dass jene, wenn sie ihre Reife erhalten hat, herausfallen kann. Die orientalischen Knoppern werden, wie die gewöhnlichen, in der Schwarz- und Graufärberei und zum Gerben des Leders verwendet. — Die wirksamen Bestandtheile der Knoppern bestehen in Gerb- und Gallussäure.

Bis jetzt wurden die Knoppern, wie sie im Handel vorkommen, in der Färbekunst zum Schwarz- und Graufärben nur hin und wieder verwendet; ihre Anwendung in den Kattundruckereien war meist ohne besondern Erfolg, einige graue Farbenabstufungen abgerechnet, welche man schon seit 25 Jahren damit darstellte.

Anders verhält es sich dagegen mit dem Extract der Knoppern, dessen fabrikmässige Darstellung wir dem rastlosen Streben der Herren M. H. Weikersheim und Comp., k. k. privilegirten Grosshändlern in Wien, verdanken. Sie erhielten den 5ten August 1833 ein fünfjähriges ausschliessendes Privilegium, um ihre wichtige Entdeckung ins thätige Leben zu bringen. Seit jener Zeit ist es ihnen gelungen, eine Fabrik in bedeutender Ausdehnung mit grossem Kostenaufwand zu gründen, aus welcher das Product in jeder beliebigen Quantität zu billigen Preisen bezogen werden kann. Fass oder Kiste wird unentgeldlich gegeben.

Das Knoppernextract der Herren Weikersheim und Comp. erscheint in trockner Gestalt, von braunschwarzer, glänzender Farbe, dem Lakritzensaft ähnlich, nur dass es spröder, fast wie Colophonium ist. Sein Geschmack ist bitter, herb und zusammenziehend. In seiner Anwendung bietet es vor den Knoppern nachstehende wesentlich wichtige Vortheile dar:

1) Qualificirt sich das Extract in der Seiden-, Baumwollen- und Leinenfärberei als ein gutes Farbmaterial zur Darstellung schwarzer, grauer und mehrerer andern Farbeabstufungen, welche im Verfolg dieser Abhandlung näher beleuchtet sind.

2) Bei der Verschiedenheit der Qualität der Knoppern, die oft vorsätzlich verdorben werden, indem sie des Gewichts halber mit Wasser übergossen werden, kann der Färber nie auf

ein sicheres Resultat rechnen, eben so wenig einen richtigen Calcul der Spesen ziehen; dagegen bieten sich ihm beim Extract immer gleiche Resultate dar.

3) Da das Extract vor seiner Anwendung zur vollkommenen Auflösung nur kurzes Aufkochen in Wasser bedarf, so erspart man Aufwand an Brennmaterial und Zeit, denn im gewöhnlichen Kessel über freiem Feuer braucht man mehrmaliges stundenlanges Aufkochen, um den färbenden Stoff aus den Knoppern ganz auszuziehen. Auch wird dadurch immer partiell ein Verlust an wirksamen Theilen Statt finden. Bei Knoppern erscheint auch die Farbenbrühe, wegen des anklebenden Schmuzes und anderer Fragmente, nie so rein als beim Extract.

4) Bei Benutzung des Extracts können die alten Bäder in vielen Fällen wieder zur Auflösung von neuen Mengen Extracts verwendet werden, was in ökonomischer Beziehung sehr zu Gunsten kommt. Ueberdiess werden Schmuz, Arbeitslohn und manche andere geldkostende Unannehmlichkeiten, welche in der Nachlässigkeit der Arbeiter begründet sind, durch das Extract ganz umgangen.

5) Bei Anwendung des Extracts ist man im Stande, beliebig concentrirte Farbebrühen zu bekommen, was man selbst durch sehr langes Auskochen der Knoppern nicht vermag, indem dieselben ihre löslichen Theile nur an nicht gesättigte Farbebrühe abgeben.

6) Vermag man durch das Extract nach und nach die Farbebrühen zu verstärken, ohne dass die Menge der Flüssigkeit derselben vermehrt wird. Dadurch ist man im Stande, vorzüglich in der Seidenfärberei, höchst günstige Resultate zu erzielen, indem der zu färbende Stoff anfangs in schwacher Farbebrühe behandelt wird, den man durch Auflösen von neuen Mengen Extracts verstärkt, um mit der concentrirtesten Flüssigkeit die Arbeit zu enden.

7) Kann in der Seidenfärberei mit keinem Surrogat das Schwermachen der Seide so leicht, als mit dem Extract, erzielt werden.

8) Endlich wird noch an Fracht 2½ gegen 1 gewonnen.

Das Verhalten der wässrigen Extractauflösung gegen chemische Agentien besteht in Nachfolgendem: 1) Salpetersaures

Eisen färbt die Flüssigkeit schwarz, und fällt daraus einen dunkelgrauschwarzen Niederschlag; 2) salzsaures Eisen dunkelaschgrau, der Niederschlag dunkelaschgrau; 3) essigsaures Eisen tintenschwarz, Niederschlag schwarzgrau; 4) schwefelsaures Eisen dunkelaschgrau ins Schwarze übergehend, Niederschlag mittelgrauschwarz; 5) salpetersaures Kupfer olivengrau, der Niederschlag erscheint röthlich olivenbraun; 6) essigsaures Blei hellolivengrau, der Niederschlag grau in Olivenfarbe übergehend; 7) schwefelsaure Thonerde olivengrün, ins Röthliche spielend, Niederschlag grau mit gelbem Olivenstich; 8) essigsaure Thonerde heller als vorhin, Niederschlag grau ins Gelbe spielend; 9) Zinnsalz etwas grauer als vorhin, Niederschlag grau ins Gelbe übergehend; 10) salzsaures Zink, grau ins Rothe spielend, Niederschlag grau ins Röthliche schillernd; 11) schwefelsaures Zink braun Olivengrau, Niederschlag mausegrau; 12) Quecksilbersublimat röthlich olivengrau, Niederschlag grau ins Rothe stechend; 13) kohlensäuerliche und kaustische Alkalien färben die Auflösung kaffeebraun; 14) Säuren fällen aus der Auflösung einen grauen ins Röthliche übergehenden Niederschlag.

Die günstigen Resultate, welche mir im Gebiet der Baumwollen-, Leinendruck- und Färbekunst durch das Knoppernextract zu Theil geworden, veranlassen mich, sie der Publicität um so williger zu übergeben, als ich die gerechte Hoffnung hege, den Herren Kattundruckereibesitzern und Färbern einen nicht unwesentlichen Dienst dadurch zu erweisen, sie mit einem neuen Farbmaterial und dessen Anwendung vertraut zu machen, aus welchem für ihren Geschäftsbetrieb bedeutende Vortheile erwachsen, weil in mancher Beziehung das Knoppernextract sogar durch kein andefes Pigment surrogirt werden kann. Die meisten meiner hier niedergelegten Versuche wurden im Grossen unternommen, andere hingegen in bestimmter Quantität des Stoffs zum Farbmaterial bemessen. — Um schöne schwarze Farben zu erzeugen, sind hochoxydirte concentrirte Eisenauflösungen erforderlich. Man kann auch die Eisensalze im Minimum ihrer Oxydation auf dem Zeuge selbst sich höher oxydiren lassen, um denselben den gehörigen Oxydationsgrad zu geben. Graue Farbenabstufungen bedingen hingegen Eisenbasen von einem niedern Grad der Oxydation, um sie lebhaft im schönsten Lüster darzustellen.

Das Knoppernextract besitzt, gleich allen falbfärbenden Pigmenten, die Eigenthümlichkeit, wenn es in zu überwiegender Menge und nicht in einem mehr bestimmten Verhältniss zu der auf das Zeug gebrachten Basis angewendet wird, die schon gesättigte Farbe theilweise wieder aufzulösen, und dieselbe statt dunkler, heller und unscheinbar zu machen.

Vor der Anwendung zum Färben wird das Extract in Wasser aufgelöst. Die Zertheilung erfolgt um so schneller, wenn dasselbe in schon kochendes Wasser gebracht und so lange aufgekocht wird, bis die Auflösung vollkommen bewerkstelligt ist. Zur grössern Bequemlichkeit und Zeitersparniss kann man sich eine, seinem Geschäft entsprechende, grössere Quantität Extracts im Vorrath auflösen, und für den Gebrauch aufbewahren. Man bestimmt hierbei die Quantität Wasser zur Menge des Extracts genau, um das quantitative Verhältniss des Pigments beim Gebrauch im Färben als Liquidum bemessen zu können. Zu lange darf jedoch die Extractivauflösung nicht vorräthig aufbewahrt werden, weil sie bald schimmelt, welches vorzüglich in warmer Jahreszeit der Fall ist, und dadurch stufenweise in ihrem wirksamen Princip geschwächt wird.

Schwarze Farben. Für den Baumwollen- und Leinendruck eignen sich als Basis der schwarzen Farben das hochoxydirte essigsaure Eisen, die sogenannte Blech- oder Zinnbeizbrühe, und das brenzlich-holzsaure Eisen. In je höherem Grad die Eisenauflösungen oxydirt sind, um so intensiver und gesättigter erscheint das Schwarz. Sie bieten, auf nachstehende Weise verwendet, mit dem Extract die zu bezweckenden schwarzen Farben.

Druckschwarz. Werden jene drei Eisenauflösungen im Concentrationspunct zu 5° B., entweder mit Stärke oder Gummi, in druckförmigen Zustand versetzt, auf baumwollene oder leinene Stoffe gedruckt, die gedruckte Waare mehrere Tage in einem temperirt geheizten Zimmer aufgehangen, nachher im Kuhmistbad auf gewöhnliche Art gereinigt, und im Extractbad ausgefärbt, so erhält man ein tiefes Mohrenschwarz, welches noch glänzender erscheint, wenn den Eisenauflösungen zur höhern Oxydation aufs Pfund 1 Loth salpetersaure Eisensolution zugesetzt wird. Bei Anwendung der Eisenauflösungen im nie-

dern Grad der Oxydation lässt man die gedruckte Waare einige Zeit länger hängen, um höhere Oxydation zu bezwecken.

Beim Schwarzfärben rechne ich auf ein Stück $^5/_4$ wiener Ellen breiten und 50 Ellen langen Stoff 20 bis 32 Loth Extract, je nachdem das Muster weniger oder mehr mit Eisenbasis gedeckten Boden enthält. Ins Bad eingegangen färbe ich von handlau während $^3/_4$ Stunden in steigender Temperatur bis zur Kochhitze, lasse die Waare 6 bis 8 Minuten mässig sieden, und befördere sie zum Waschen und Reinigen an Fluss oder Bach. Ein glänzendes Blau oder Rabenschwarz wird erhalten, wenn dem Extractbad ein Decoct von 16 bis 24 Loth Campecheholz zugesetzt wird.

Das Schwarz mit blossem Knoppernextract gefärbt besitzt für den Druckfabricanten die vortreffliche Eigenschaft, dass, wenn für Bildung des Musters erforderlich rothe, violette und Lilasabstufungen eingedruckt, nachgehends im Krappbad ausgefärbt werden, weder das Krappbad ternirt, noch die Illuminationsfarben getrübt werden. Dadurch bietet es ein gutes Mittel an die Hand, auf möglichst ökonomische Art einen tiefen schwarzen Boden mit heiter rothen, violetten und Lilasfiguren darzustellen. Es ist dieses eine Eigenschaft, welche dem Vorfärben mit Campecheholz gänzlich ermangelt. Soll hingegen das Schwarz mit Krapp vorgefärbt werden, so mehren sich die Kosten, so dass mit Knoppernextract gefärbtes Schwarz nach diesem Verfahren $^3/_5$ des Preises wohlfeiler zu stehen kommt.

Mohrenschwarz mit weissen Objecten, durch den Weg des Reservageaufdrucks dargestellt, wird erhalten, wenn die Waare mit essigsaurem Eisen oder Blechbrühe, auf der Grundirmaschine imprägnirt, abgetrocknet, mit der sauren Reservage bedruckt und im Extractbad ausgefärbt wird.

Rabenschwarz, wenn dem Bad eine verhältnissmässige Menge Campecheholzdecoct gereicht wird.

Unischwarzer Grund wird am glänzendsten erhalten, wenn die Waare mit 5° starker, holzsaurer Eisenauflösung, oder auch mit 5° starker hochoxydirter, essigsaurer Eisenauflösung mittelst der Grundirmaschine imprägnirt, abgetrocknet, einige Zeit aufgehangen, durch ein kochendes Kuhmistbad genommen, und durch Waschen und Klopfen so lange gereinigt wird, bis das Wasser ganz hell abläuft. In solchem Zustand wird die Waare im

Extractbad ausgefärbt. Ein Stück $^5/_4$ Ellen breiten und 50 Ellen langen Stoff färbe ich mit 34 bis 36 Loth Extract vollkommen und schön intensiv Schwarz. Unirabenschwarz erzielt man durch einen angemessenen Zusatz von Campecheholzdecoct.

Die Extractbäder, welche vom Färben der gedruckten Waaren übrig bleiben, kann man mit Nutzen noch zum Färben der unischwarzen Waare verwenden, wenn frische Extractauflösung zugesetzt wird.

Graue Farben. In der Kunst Zeuge zu drucken, lassen sich mit dem Knoppernextract auch mannigfaltige Abstufungen von dem hellsten bis zum dunkelsten Aschgrau darstellen. Hierfür qualificiren sich die Eisenauflösungen im Minimum ihrer Oxydation am besten, z. B. schwefelsaures Eisen (Eisenvitriol) in verhältnissmässiger Menge Wasser gelöst; oder auch die essig- und holzsauren Eisenauflösungen mit mehr oder weniger Wasser verdünnt, je nachdem man den Farbeton heller oder dunkler gestellt zu haben wünscht. Die Stoffe werden mit den verschwächten Eisenauflösungen imprägnirt und im Extractbad gefärbt. Auf dergleichen aschgrau gefärbten Grund lassen sich durch nachherigen Aufdruck artige farbenreiche Muster zusammenstellen, wenn man sich hierfür der sogenannten gefärbten Reservagen (Beizfarben) bedient, welche in Schwarz, Dunkel- und Hellroth, Violett, Lilas, Gelb, Orange, Grün und Blau bestehen. Weisse Objecte werden erzielt, wenn auf den Eisengrund die saure Reservage aufgedruckt und die Waare nachher im Extractbad gefärbt wird.

Knoppernextract in Verbindung und Mitwirkung des Krapps. Die Versuche, welche ich in Mitanwendung des Extracts beim Krappfärben unternommen, gewährten in ökonomischer Rücksicht so interessante Resultate, dass sie näher beleuchtet zu werden verdienen. Ich fand nämlich, dass bei baumwollnen und leinenen Druckfabricaten, wo viel Eisenbasis für Krappschwarz verwaltet, und der Eindruck in gewöhnlichem Krapproth besteht, durch einen angemessenen Zusatz von Extractauflösung, welche dem Krappbad zugesetzt wird, nicht allein beträchtlich Krapp erspart, sondern auch dadurch ein viel tieferes Schwarz erhalten wird, ohne dass die rothe Farbe in ihrem Glanz verliert. Ich habe nach dieser Methode mehrere

Partien Waare färben lassen und dabei die Ueberzeugung erhalten, dass bei dergleichen Fabricaten, die sonst 20 bis 24 Pfund Krapp erforderten, durch einen Zusatz von 25 bis 30 Loth Extract 2 bis 3 Pfund Krapp erspart werden. — Bei dunkel krappbraunen Farbenabstufungen kann derselbe Fall gelten.

Knoppernextract in Verbindung mit Campecheholz. Ebenso wie in der Schwarzfärberei, lassen sich auch in der Graufärberei durch verschiedene Verhältnisse von Knoppernextract zu dem Campecheholzdecoct, mit den verschwächten Eisenbasen, mehrfache Abstufungen von Grau erzielen.

Knoppernextract in Verbindung und Mitwirkung gelbfärbender Pflanzenpigmente u. s. w. In diesem Gebiet eröffnet sich ein ziemlich ausgedehntes Feld für die Darstellung mannigfaltiger Oliven- und sogenannter Miss- oder Modefarben. Durch Zusatz von Extractauflösung in verschiedenen quantitativen Verhältnissen zu Wau- und Quercitronbädern, lassen sich eigenthümliche Abstufungen von der dunkelsten bis zur hellsten Olivenfarbe darstellen, wenn die Stoffe mit einer proportionalen Zusammensetzung von essigsaurer Eisenbasis und essigsaurer Thonerde entweder bedruckt, oder für Unigründe imprägnirt werden. Graue Farbenabstufungen werden durch mehr oder weniger verschwächte Eisenbasen dargeboten. Alle dergleichen Unigrundfarben eignen sich für die Anwendung des gefärbten Reservagedrucks.

Setzt man dem gemischten Bad noch rothes Pigment (Krapp oder Absud der Cäsalpinien) in angemessenem Verhältniss zu, so erreicht man verschiedenartige Farbetöne vom hellsten Rehbraun bis in die tiefste Chocolatenfarbe. Ein geringer Zusatz von Campecheholzdecoct erzeugt in dem gemischten Bad ebenfalls Missfarben eigener Gattung.

Anwendung des Extracts in der Handfärberei. In der sogenannten Handfärberei der Schwarzfärber, wo leinene und baumwollene Stoffe gewöhnlich durch Hin- und Wiedernehmen von einem Bad in das andere gefärbt werden, verdient unser Product noch insbesondere empfohlen zu werden. Die Mittel zur Herstellung und Bindung der Farben, welche im Verlauf dieser Abhandlung vorliegen, können auch bei dieser Art zu Färben nützlich verwendet werden. Da, wo man sonst gewöhn-

lich Gallus gebraucht, ersetzt das Extract denselben vollkommen. In diesem Gebiet der Färberei bedingt das Extract schwarze, graue und mehrere Missfarben, die seine Grenze bezeichnen.

Anwendung in der Schafwollenfärberei. Als Unterstüzzungs- und Förderungsmittel in der Schwarz- und Graufärberei der Schafwolle verdient das Knoppernextract von den Herren Tuchfabricanten und Schönfärbern näher untersucht zu werden, um dessen Brauchbarkeit zu ermitteln, und das Verhältniss bei geeigneter Anwendung festzustellen. Da sich mir keine Gelegenheit ergab, Versuche darin im Grossen anzustellen, so begnüge ich mich mit einem vorläufigen kleinen Versuch, den ich mit einigen Ellen ordinärem weissem Tuch unternahm. Ich liess gleiche Theile holzsaures und essigsaures Eisen mit Wasser bis auf 3° verschwächen. In dieser verschwächten Eisenauflösung wurde das Tuch auf gewöhnliche Art angesotten, nachher abgetrocknet, gut gereinigt und die Hälfte davon im Extractbad ausgefärbt, wodurch eine dunkelgraue ins Schwarze sich neigende Farbe erhalten wurde. Bei der andern Hälfte wurde dem Extractbad Campecheholzdecoct zugesetzt, welches ein ziemlich erträgliches Schwarz lieferte.

Dieser vorläufige unvollständige Versuch lässt erwarten, dass das Knoppernextract hin und wieder Anwendung in der Schafwollenfärberei finden dürfte, sowohl beim Schwarz- als Graufärben und einigen Modefarben, entweder für sich, oder als Zusatz in Verbindung mit andern Pigmenten.

Mineralogie.

I.

Ueber einige zum Theil technisch wichtige und neue Mineralien Mährens,

von

E. K. Glocker.

1) Magneteisenerz mit Augit und Granat bei Reschitz.

Mähren ist reich an Eisenerzen fast aller Art. Es besitzt ausgezeichneten *Eisenglanz*, blättrig, körnig, schiefrig, dicht, in zum Theil ausgedehnten Lagern, bei Römerstadt, Pinkaute, Langendorf, Deutsch-Eisenberg, Aussee, Przeczkow unweit Gross-Meseritsch, Ransko, Podoly unweit Lomnitz u. a. O.; desgleichen *Rotheisenerz* von allen Abänderungen, z. B. bei Aussee, Trebitsch, Lettowitz, Olamuczan, Adamsthal u. s. w.; faserigen, dichten und ocherigen *Brauneisenstein* nebst *Thoneisenstein* bei Kwittein, Olamuczan, Blansko, Raitz, Boskowitz, bei Studlow, Mittel-Borcziz und Austup unweit Krzetin, L'Hotta nördlich von Oelsen, Petrow und Prosetyn unweit Kunstadt, Brünn und an vielen anderen Orten; *Schwefelkies*, wenn auch nicht in grossen Massen, doch sehr verbreitet; endlich *Magneteisenerz*, sowohl derb als krystallisirt, doch letzteres seltener, bei Wermsdorf, Bergstadt, Aussee, Pernstein, Kuklik, im Schreibwald bei Brünn, bei Reschitz u. s. w. Ein besonders schönes und reines Magneteisenerz, welches noch fast gar nicht bekannt ist, bricht in der Nähe des letztern Ortes, eine kleine Meile von Kromau entfernt. Der Fundort selbst, den ich im October 1835 besuchte, befindet sich ungefähr in der Mitte zwischen Reschitz und Kaunitz, am Abhange einer bewaldeten Anhöhe, welche sich in ein liebliches, stilles Thal, das nur durch

zwei Mühlen belebt wird, hinabzieht. An jenem Abhange erhebt sich eine Partie kahler oder nur kümmerlich bewachsener Gneissfelsen, und zwischen ihnen eine grosse, aus Augit Granat und Magneteisenerz bestehende stockförmige Masse, oben im Walde wieder von Gneiss bedeckt.

Der *Augit*, welcher, so viel ich wahrnehmen konnte, den vorherrschenden Theil dieser stockförmigen Masse ausmacht, hat ein körnig-blättriges Gefüge und erscheint in der Tiefe ziemlich fest, gegen die Oberfläche dagegen sehr locker und zerbrechlich, so dass er bei einem etwas starken Schlage in Körner zerfällt. Er ist theils von grüner (lichte graulichgrüner, lauch- und schwärzlichgrüner), theils von grünlichschwarzer Farbe. Der erstere stimmt mehr oder weniger vollkommen mit dem *körnigen Sahlit* und *Kokkolith* von Arendal, der andere fast eben so auffallend mit dem *schwarzen körnigen Augit* von eben diesem Orte überein. Mitten in dem grünen körnigen Augite liegen hin und wieder einzeln zerstreute kleine, selten grössere Partien von rabenschwarzer *Hornblende*, welche aufs schärfste von der Augitmasse abgesondert ist und dem Gestein ein geflecktes Ansehen giebt. Nicht selten bemerkt man in eben dieser Augitvarietät Trümmer und isolirte Partien von gemeinem weissem Quarz, und von blassfleischrothem, gemeinem Feldspath, desgleichen auch Trümmer von röthlichweissem durchscheinendem Albit, an welchem die vollkommenste Structurrichtung sich so ausgezeichnet darstellt, dass er wie aus über einander liegenden krystallinischen Blättern zusammengesetzt erscheint. Seltener kommen darin kleine Partien von graulichweissem *Skapolith* *) vor, und in diesem sehr sparsam zer-

*) In grösseren Partieen findet sich ein ausgezeichneter weisser derber Skapolith bei Wietzenitz unweit Namiest, im Znaymer Kreise, desgleichen ein grauer bei Goldenstein; die andern schon früher bekannten mährischen Fundörter des Skapoliths sind in meinem Handbuche der Mineralogie (1831) angegeben. Man kennt jetzt fünf verschiedene Fundörter des Skapoliths in Mähren, und unter allen europäischen Ländern kann nur Skandinavien (bei welchem aber zugleich auch der viel grössere Flächenraum in Betracht kommt) hinsichtlich der Häufigkeit des Vorkommens, mit ihm verglichen werden. In Deutschland ist sonst, ausser bei Chursdorf und Wünschendorf in Sachsen, und bei Elbingerode am Harz, meines Wissens noch kein Skapolith *anstehend* gefunden worden.

streut, ganz kleine undeutliche Kryställchen eines harten schwarzen Minerals, welches seinem Ansehen nach dem *Polymignit* gleicht, jedoch sich noch nicht mit Sicherheit bestimmen lässt. Theils in dem gemeinen Feldspath selbst, theils an den Grenzen desselben mit dem Augit entdeckte ich braune *Titanitkrystalle* ganz von der Form und Farbe wie die Arendaler, nur um $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ kleiner.

Mit dem körnigen Augit kommen auf der Reschitzer Lagerstätte gewöhnlich grössere und kleinere Massen eines schönen hochrothen *) durchscheinenden bis halbdurchsichtigen und in einzelnen kleinen Körnern selbst durchsichtigen *edlen Granats* vor, welcher in Hinsicht seiner Absonderungsverhältnisse in dreierlei Modificationen erscheint, feinkörnig abgesondert, schalig abgesondert und unabgesondert. Der schalige ist meistens krummschalig abgesondert, zeigt sich, so weit ich ihn bis jetzt habe betrachten können, nur in kleineren eingemengten Partieen und geht zuweilen in den dichten über, welcher, ebenso wie der körnige, in reinen Massen von mehreren Zoll, bis zu einem Fuss im Durchmesser angetroffen wird. Der körnige ist fein- und rundkörnig, und gewöhnlich von so geringem Zusammenhange der Körner, dass er leicht in diese zerfällt. Mit dem Augit sind diese Granatabänderungen meistens unregelmässig verwachsen, wie es auch die massige Beschaffenheit der aus dem Gneiss hervorragenden Felspartie mit sich zu bringen scheint; es sind in der Regel von beiderlei Mineralien grössere Partien, welche mit einander abwechseln, wiewohl zuweilen auch die einzelnen kleinen, körnig-abgesonderten Stücke von beiden einander gleichförmig durchdringen und ein kleinkörniges, roth und grün punctirtes Gemenge bilden. Ausserdem fand ich aber auch noch wider mein Erwarten unter den in dem dunkeln Innern eines vor ein Paar Jahren hier angelegten kleinen Versuchsstollens losgeschlagenen Stücken solche, an welchen der dunkelgrüne körnige Augit mit dünnen Lagen von compactem oder nur undeutlich körnigem Granat und noch dünneren Lagen von kleinen pechschwarzen Glimmerblätt-

*) Die Farbe des schaligen und körnigen Granats ist blutroth, die der einzelnen durchsichtigen Körner ein Mittel zwischen blut- und hyacinthroth, und die des dichten, welcher sich nur in dünnen Stücken durchscheinend zeigt, zwischen blut- und bräunlichroth.

chen, so wie umgekehrt auch der Granat mit dünnen Augitlagen vollkommen schiehtenweise durchzogen ist. Vermuthlich findet diese Schichtenbildung nur in der Angrenzung an den Gneiss Statt.

Unter oder zwischen jenem mächtigen Gemenge von Augit und Granat liegt nun eine Masse von *Magneteisenerz*, über dessen nähere geognostische Verhältnisse sich, aus Mangel an tieferer Aufschliessung, noch nichts mit Zuverlässigkeit sagen, aber wohl mit grosser Wahrscheinlichkeit vermuthen lässt, dass es, mit Inbegriff des Augit- und Granatgesteins, der Ausläufer eines grossen, sich tief in das Gebirge hinein erstreckenden Lagers sei. Zu dieser Vermuthung wird man berechtigt durch die deutlichen Spuren von Schichtung, welche, wie oben bemerkt, die mit einander abwechselnden Lagen von Augit und Granat unter einander und mit Glimmerschichten zeigen. Dass aber das Lager eine beträchtliche Ausdehnung habe, lässt sich wohl daraus schliessen, weil in der ganzen Richtung von Reschitz gegen Kromau hin (in der Nähe der Dörfer Duleschitz und Unter- und Oberdubian) auf dem Plateau, über welches der Weg nach Kromau führt, sich derselbe Granat von der schaligen Absonderung, wie bei Reschitz, findet. Das Reschitzer Gneissgebirge setzt sich gegen Kromau zu fort, und es zeigen sich in dieser Gegend zwei deutlich unterschiedene Gneissabänderungen, nämlich gewöhnlicher charakteristischer Gneiss von weisser oder bräunlicher Hauptfarbe, und ein eigenthümlicher schwärzlicher Gneiss, welcher gar kein gneissartiges, sondern ein dem Dioritschiefer ähnliches Ansehen hat. Dieser letztere besteht aus einem kleinkörnig-dickschiefrigen Gemenge von schwarzen Glimmerblättchen und von Quarz (selten mit bemerkbaren Feldspaththeilchen), mit einzeln zerstreuten kleinen, länglichen, schwarzen Hornblendkrystallen und zugleich mit einer grossen Menge länglich- oder kugelrunder, kleinerer und grösserer mandelartig eingewachsener Partieen des schönsten, dunkelrothen, schaligen Granats, wodurch das Gestein ein mandelsteinartiges Ansehen erhält (dioritschieferähnlicher Gneiss mit Granatmandeln). Dieser Gneiss nähert sich also sehr dem Dioritschiefer, und ich fand unter den einzeln herumliegenden Stücken auch wirklich einige, in denen er durch grössere Anhäufung der Hornblendtheilchen wirklich in

einen glimmerreichen Dioritschiefer übergeht. Auf der ersten Hälfte des Weges von Reschitz nach Kromau findet man eine ziemliche Menge grösserer und kleinerer geschiebeartiger Stücke dieses dioritischen granatführenden Gneisses auf den Ackerfeldern zerstreut und hin und wieder auch am Wege selbst aus der Erde hervorragend; aber auch ganz nahe vor Kromau, am Ende des herrschaftlichen Schlossgartens, am untern Abhange der Anhöhe, über welche der Weg zunächst nach Dobrzenska führt, sah ich Geschiebe desselben in Begleitung von wirklichen glimmerreichen Dioritschiefergeschieben in einer tief ausgewaschenen Rinne am Fusse der dortigen, auf rothem Sandstein ruhenden 20 bis 35 Fuss mächtigen Thonablagerung. Alle diese Geschiebe und Bruchstücke stammen aus dem auf der Anhöhe anstehenden Gneisse, wovon ich mich unter Anderem durch ein Profil auf dieser Anhöhe in einer ungefähr ¼ Stunde vor Reschitz befindlichen ausgewaschenen Schlucht vollkommen überzeugen konnte, wo der dioritische granatführende schwärzliche Gneiss mit dem gewöhnlichen Gneiss wechsellagert. Solche durch das Wasser gebildete Schluchten oder Rinnen kommen auf diesem Plateau mehrfach in der Dammerde und im aufgeschwemmten Thon vor, und ziehen sich da, wo sie tiefer sind, auch in den unterliegenden Gneiss hinein, der sich dann gewöhnlich an den auf solche Weise entblössten Stellen in einem mehr oder weniger verwitterten Zustande befindet.

Das *Magneteisenerz* von Reschitz bricht in derben Massen von klein- und feinkörnig-krystallinischer Absonderung, und ist theilweise ganz rein, enthält aber auch an manchen Stellen kleine Particen von Granat, und grössere Partien von grünem körnigem Augit in sich. Ungeachtet seiner krystallinischen Beschaffenheit ist es mir doch nicht geglückt, mehr als ein Paar sehr kleine oktaëdrische Kryställchen in den von mir untersuchten Stücken aufzufinden.

Sehen wir, da die geognostischen Verhältnisse noch zu wenig aufgeschlossen sind, auf die in Begleitung mit dem Magneteisenerz bei Reschitz vorkommenden oben erwähnten Mineralien, so ist eine grosse Aehnlichkeit dieses Vorkommens mit dem berühmten Magneteisenerzlager bei Arendal nicht zu verkennen, ja es ist mir keine einzige Gegend in Europa, ausser dieser mährischen Localität, bekannt, die ein solches Zusam-

menvorkommen der genannten Mineralien und eine so frappante Uebereinstimmung derselben mit denen von Arendal aufzuweisen hätte.

Da das Reschitzer Magneteisenerz zu den reinsten und ausgezeichnetsten Magneteisenerzen gehört, und sich in grossen Massen gewinnen lässt, auch sich wahrscheinlich tief in das Gebirge hinein fortsetzt: so sollte man glauben, dass es sich wohl lohnen möchte, einen ordentlichen Bergbau darauf zu eröffnen, und dieses um so mehr, als sich einige Eisenhütten in Mähren mit so unreinen Eisensteinen *) behelfen, was vielleicht nur darum geschieht, weil sie das Eisen nicht von einer fremden Herrschaft beziehen wollen.

Von dem das Magneteisenerz begleitenden körnigen Granat ist, wegen des geringen Zusammenhangs seiner abgesonderten Theile, kein anderer Gebrauch als zu Schleifpulver für Edelsteine zu machen, wozu er sich aber auch vorzüglich eignen würde. Dagegen könnten die stark durchscheinenden Stücke des ebendaselbst vorkommenden dichten und schaligen Granats, wegen ihrer hochrothen Farbe und ihres Feuers, als Edelsteine geschliffen, so wie die grossen, nur an den Kanten durchscheinenden derben Massen vielleicht zu kleinen Gefässen, Schalen u. dgl. verarbeitet, in jedem Falle aber als Zuschlag beim Eisenschmelzen angewendet werden. Bis jetzt ist indessen weder von dem dortigen Magneteisenerz noch vom Granat ein Gebrauch gemacht worden, was vielleicht in Zukunft geschehen dürfte, wenn das Vorkommen mehr bekannt sein wird.

Nächst Reschitz fand ich in Mähren auch noch grosse derbe Massen *edlen Granats* an einem Berge zwischen Pernstein und der sogenannten verbrannten Mühle (Spalená Mlán), in der Richtung gegen Straschkau zu. Es ist dieses ein voll-

*) Ein Gestein dieser Art ist z. B. dasjenige, welches seit sieben Jahren bei Kwittein, nördlich von Müglitz, durch einen ganz unregelmässigen und wegen der mürben Beschaffenheit des Gesteins gefährlichen Tagebau gewonnen wird. Es ist dieses nämlich grösstentheils nichts anderes, als ein sehr eisenschüssiger, mehr oder weniger aufgelöster Schiefer, in welchem sich viele Partieen von gelbem Eisenocher und sehr brüchigem dichtem Brauneisenstein ausscheiden, und welcher überdiess mit Schwerspath und andern Substanzen durchzogen ist. In der Tiefe mag ein Lager liegen, das man aber noch nicht erreicht zu haben scheint.

kommen dichter und ungemein fester, dunkelrother, wenig oder nicht durchscheinender Granat, welcher gleichfalls als Begleiter von Magneteisenerz, aber nicht in Verbindung mit Augit, sondern mit grossblättriger schwarzer Hornblende, so wie mit Epidot und Quarz, im Gneissgebirge bricht.

2) *Neues Vorkommen von Amiant, Bergkork und Papierasbest bei Straschkau.*

Es gehört zu den geognostischen Eigenthümlichkeiten Mährens, dass es ungemein zahlreiche Lager von *körnigem Kalkstein*, besonders im nördlichen Theile, besitzt, und dass diese zugleich Fundgruben der verschiedenartigsten Mineralien, und darunter mehrerer Edelsteine sind. Bei Straschkau (Strazek) in der Herrschaft Morawetz, geht ein solches Lager an einer kleinen, auf Gneiss ruhenden Anhöhe zu Tage aus, und der Kalkstein wird daraus in einem grossen und in einem kleinen Bruche gewonnen. Dieser beim ersten Anblicke massig erscheinende, weisse, körnige Kalkstein, der aber bei näherer Betrachtung eine unvollkommene Schichtung zeigt, liegt in einer sehr ungleichen Tiefe unter der Dammerde, an manchen Stellen kaum 1, an andern dagegen über 10 Fuss tief, woraus man auf die sehr unebene felsige Beschaffenheit seiner Oberfläche schliessen kann. Von den Mineralien, welche ich im October 1835 in dem grossen Bruche dieses Kalksteins fand, und unter welchen sich Skapolith, Strahlstein, Serpentin und ein schöner, zeisiggrüner, schuppiger Talk befinden, will ich hier nur des schönen, zart- und langfaserigen, seidenglänzenden, schneeweissen *Amiants*, als eines, wie mir scheint, nicht uninteressanten neuen Fundes erwähnen, welcher nebst *Bergkork* vorzugsweise in dem obersten Theile des Bruches bei dem neuesten Abbau zum Vorschein gekommen ist. Beide sitzen oft auf Kalkspath auf, welcher in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Zoll starken Trümmern den Kalkstein durchsetzt, und selbst zuweilen in kleinen isolirten Stücken mitten zwischen den sich ihm anschmiegenden Amiantfasern liegt; dann überziehen sie auch eine sehr weiche, zerbrechliche, talkartige Substanz, welche nach oben zu eine fast horizontale Lage bildet, verschiedene Einmengungen enthält, und aufgelöster Serpentin zu sein scheint; der Bergkork aber, welcher hier weiter verbreitet ist als der Amiant, zieht sich ausserdem auch noch trümmerartig, mitten durch den

frischen glänzenden Kalkstein hindurch, und gestaltet sich bei dieser Art des Vorkommens zuweilen zu einem wahren *Papierasbest*, dessen Blättchen so dünn sind, wie bei dem aus Derbyshire. — Der Amiant, welcher nur in dem obersten Theile des Bruches ausgezeichnet vorkommt, bildet dort stärkere plattenförmige Lagen, deren mehrere so über einander liegen, dass sie durch den Kalkstein oder die erwähnte talkige Substanz von einander getrennt sind. In einer dieser Amiantlagen bemerkte ich längliche Stücke von Schillerquarz, dessen Entstehung durch innige Verbindung des Amiants mit Quarz hier offen vor Augen liegt. In der Tiefe des Kalkbruchs zeigen sich nur hin und wieder schwache Spuren von Amiant in Begleitung des Bergkorks.

Der Straschkauer Amiant kann den schönsten Amianten anderer Länder an die Seite gesetzt werden. Wenn auch in der Länge der Fasern dem Tyroler Amiante nachstehend, gleicht er ihm doch in der Feinheit und Biegsamkeit derselben. Die grösste Länge, die seine Fasern erreichen, ist die von 5½ Zoll.

3) Steinmark von Lettowitz.

In dem theilweise sehr verwitterten Serpentin bei Lettowitz an der nördlichen Grenze des Brünner Kreises fand ich (in demselben Monat, in welchem ich die oben erwähnten Beobachtungen machte) Trümmer eines *festen weissen Steinmarkes*, an welchem mir die grösstentheils rundzelligen, hin und wieder aber auch eckigzelligen kleinen Vertiefungen auffielen, welche einige der von mir gesammelten plattenförmigen Stücke an einer oder an beiden ihrer breiten Oberflächen darbieten. Einen Anflug von Brauneisenocher auf den Zellenwänden abgerechnet, waren jene Vertiefungen sämmtlich leer. Nächst diesem war meine Aufmerksamkeit auf eine Anzahl kleiner länglicher, vollkommen glatter und regelmässiger Eindrücke gerichtet, die sich auf der Oberfläche anderer Stücke zeigten und dem Anschein nach von rhombischen Säulen herrühren; es gelang mir aber nicht, die in diese Eindrücke passenden Krystalle aufzufinden. Von denjenigen Stücken des Steinmarkes, welche keine Vertiefungen hatten, sah ich mehrere mit einem matten schwarzen Manganocher überzogen, welcher beim Ritzen und schon durch die Berührung mit dem Nagel stark fettglänzend wird.

Uebrigens hat das Lettowitzer Steinmark beinahe Kalkspathhärte, verbunden mit einem gewissen Grade von Zähigkeit; es besitzt einen vollkommen flachmuschligen Bruch, an manchen Stellen zugleich mit schwachen, kaum merklichen Spuren einer faserigen Structur, dabei gänzliche Undurchsichtigkeit, auch in sehr dünnen Stücken; es wird, während es auf der frischen Bruchfläche matt ist, im Striche glänzend, fühlt sich fettig an, hängt stark an der feuchten Lippe und bleibt im Wasser, auch nach längerem Liegen in demselben, völlig unverändert. Die Trümmer, welche es ausfüllt, variiren von ein Paar Linien bis zu 1 Zoll im Durchmesser.

Die schwache Andeutung einer faserigen Structur, in Verbindung mit der Art des Vorkommens dieses Steinmarkes, welches ganz das Vorkommen des Pikroliths ist, von dem sich im Lettowitzer Serpentin gleichfalls Spuren finden, könnte zu der Vermuthung führen, dass dasselbe vielleicht einer Umwandlung des Pikroliths seine Entstehung verdanke. Wenigstens wäre eine solche Umwandlung eben so gut möglich, als die factisch nachgewiesene Umwandlung des Serpentins in Speckstein.

4) Graphit und Allophan von Petrow.

Auf einer Anhöhe bei dem Dorfe Petrow zwischen Kunstadt und Krzetin befindet sich ein 3 bis 5 Fuss mächtiges *Brauneisensteinlager*, welches zum Hangenden einen grauen, feinkörnigen Kalkstein, der den Gipfel der Anhöhe bildet, und zum Liegenden den in dieser Gegend herrschenden Glimmerschiefer hat; sein Einfallen ist ziemlich nördlich und variirt von 35 bis 45°. In der auf diesem Lager angelegten Grube, welche ich im October 1835 befuhr, konnte ich sehr deutlich wahrnehmen, wie der Brauneisenstein, seine eben angegebene normale Stellung verlassend, sich mitten in den Kalkstein hineinzieht, darin an Mächtigkeit allmählig abnimmt und sich zuletzt ganz auskeilt. Der Kalkstein kommt in diesem Falle unmittelbar auf den Glimmerschiefer zu liegen. Sowohl an dieser Grenze zwischen dem Kalkstein und Glimmerschiefer, als auch zwischen dem Kalkstein und Brauneisenstein tritt eine 4 — 6 Zoll starke *Graphitlage* auf, welche einen an Ort und Stelle feuchten, sehr weichen und reinen Graphit enthält. In dem Brauneisenstein selbst aber wurde ich durch den Anblick ziemlich

weit sich fortsetzender, ein Paar Linien bis ½ Zoll starker Lagen eines theils schnee- und blaulichweissen, theils blass himmelblauen *Allophans* überrascht, der den dortigen Bergleuten und den damals anwesenden Bergbeamten ganz unbekannt war. Die blaue Abänderung dieses Allophans ist kleintraubig, von muschligem Bruche, etwas über Kalkspathhärte, von geringem Glasglanz und durchscheinend; die weisse Abänderung ist derb, von Trümmerform, selten unvollkommen kleintraubig, von feinerdigem Bruche, sehr weich bis zerreiblich, matt, undurchsichtig, fühlt sich fein, aber mager an, hängt nicht an der Zunge und besteht aus ungemein dünnen, über einander liegenden Schichten, worunter zuweilen blass gelblichbraune (durch Eisenoxydhydrat gefärbte) mit den herrschenden blaulichweissen abwechseln, und eine zarte Streifung verursachen. Auf der Lagerstätte fand ich diese letztere Abänderung, an den der Feuchtigkeit der Grube unmittelbar ausgesetzten Stellen, von beinahe halbflüssiger Consistenz, so dass sie sich zwischen den Fingern kneten liess; nach erfolgter Austrocknung an der Luft aber ging sie in Kurzem in den feinerdigen Zustand über. Beide Varietäten lösen sich in Salzsäure vollkommen zu einer Gallerte auf, und verhalten sich auch vor dem Löthrohre ganz gleich; beide gehen überdiess sichtlich in einander über, daher man sie, ungeachtet ihres äusserlich abweichenden Ansehens, entschieden nur als Modificationen einer und derselben Substanz anzusehen hat. — Da dieser Allophan mitten in dem dichten Brauneisenstein der Glimmerschieferformation liegt, von welchem er fest umschlossen ist, da er auch das Fallen und Streichen des Eisensteinlagers hat, und an ein späteres Einsickern durch eine Kluft, oder an einen Niederschlag neuerer Zeit, wie bei andern Allophanen, hier gar nicht zu denken ist: so muss derselbe offenbar als ein älteres Gebilde anerkannt werden, und er ist daher vielleicht das erste Beispiel eines Allophans älterer Formation.

Bemerkenswerth ist es, dass der Allophan bis jetzt immer in Verbindung mit Eisenoxydhydrat (nicht aber mit Eisenoxyd) gefunden worden ist, und dass ihn jenes auch auf den verschiedensten Lagerstätten begleitet. So ist z. B. der blaue Allophan aus Salzburg zwar auf einem gneissartigen Gestein abgesetzt, hat aber doch zugleich dichten Brauneisenstein zu

seinem Begleiter, der eine schwache Mittelschicht zwischen ihm und dem Grundgestein bildet. Fast alle übrigen Allophane ruhen auf grösseren Ablagerungen von Brauneisenstein. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Allophan als kieselhaltiges Thonhydrat in einer bestimmten genetischen Beziehung zum Eisenoxydhydrat steht und dass er, mag seine Bildung in eine ältere oder neuere Periode fallen, sich zugleich mit dem ihn begleitenden Eisenoxydhydrat abgesetzt hat.

II.

Ueber den Nickelwismuthglanz, eine neue Mineralspecies,

von

Franz von Kobell.

Der Fundort dieses interessanten Minerals ist die sogenannte Grünau in der Grafschaft Sayn-Altenkirch. Es kommt mit Quarz und Kupferkies vor und ist mit ersterem sehr innig gemengt.

Die Krystallisation ist thesseral, es finden sich Oktaëder und auch die Flächen des Würfels scheinen vorzukommen. Die Krystalle sind sehr klein. Sie sind spaltbar nach den Oktaëderflächen.

Der Glanz ist vollkommen metallisch, auf Krystallflächen sehr lebhaft.

Die Farbe ist lichte stahlgrau, auf ganz frischen Stellen ins Silberweisse, auf der Oberfläche sehr bald einen Stich ins Gelbliche und Grauliche annehmend. Das Pulver ist grau.

In der Härte steht das Mineral zwischen Flussspath und Apatit.

Es ist spröde.

Das spec. Gewicht konnte wegen des eingemengten Quarzes nicht bestimmt werden.

Vor dem Löthrohre auf Kohle giebt es im Oxydationsfeuer den Geruch von schwefelichter Säure, schmilzt leicht und giebt nach längerem Blasen ein auf der Oberfläche graues, auf dem Bruche lichte speissgelbes, sprödes Metallkorn, welches stark vom Magnet gezogen wird. Dabei wird die Kohle schwach

gelblich beschlagen, mit einem Stich ins Grüne. Der Beschlag bleicht sich beim Erkalten.

Es kann kein Arsenik- oder Antimonrauch wahrgenommen werden.

Mit Soda erhält man eine Hepar und ein weisses, sprödes magnetisches Metallkorn. Im Kolben entwickelt es einen weissen Rauch, welcher stark nach schwefelichter Säure riecht und es wird etwas geschmolzener Schwefel sublimirt.

In einer offnen Glasröhre geröstet giebt es keine Spur von arsenichter Säure.

Mit Borax erhält man im Oxydationsfeuer ein klares braunes Glas, im Reductionsfeuer ein ähnlich gefärbtes, doch trübe von ausgefälltem Nickel.

Mit Phosphorsalz giebt es sowohl im Oxydations-, als im Reductionsfeuer ein klares, in der Wärme braunes Glas, welches beim Erkalten eine schwache grüne Eisenfarbe annimmt.

Nach dem Schmelzen mit Salzsäure befeuchtet, geben vollkommen reine Stücke in der Löthrohrflamme keinen Kupfergehalt zu erkennen.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Mineral leicht und mit Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Die Auflösung hat eine grüne Farbe und giebt mit Aetzammoniak in Ueberschuss einen aus Eisenoxyd und Wismuthoxyd bestehenden Niederschlag und eine schön blaue Flüssigkeit. Wird die salpetersaure Auflösung zur Trockne abgedampft und der Rückstand in Wasser wieder aufgelöst, so scheiden sich weisse Flocken von basisch salpetersaurem Wismuthoxyd aus.

Mit Salzsäure entwickelt das Pulver in der Wärme Schwefelwasserstoffgas und wird merklich angegriffen.

Kalilauge greift es nicht an.

Die Analyse wurde mit 60 Gran angestellt. Der Gang derselben war folgender:

Das Pulver wurde in einem Glaskolben mit Salpetersäure zersetzt und zuletzt mit Königswasser der Schwefel grösstentheils oxydirt. Ein kleiner geschmolzener Klumpen desselben wurde von dem in Quarz bestehenden Rückstande abgesondert, für sich gewogen und verbrannt und der geringebleibende Rückstand in Salpetersäure aufgelöst und mit der Hauptauflösung vereinigt. Aus dieser wurde die Schwefelsäure durch salzsau-

ren Baryt gefällt a., der überschüssige Baryt mit Schwefelsäure entfernt und dann ein Strom von Schwefelwasserstoffgas in die Auflösung geleitet b. Das entstandene Präcipitat bestand aus Schwefelwismuth, Schwefelkupfer und einer Spur von Schwefelblei. Es wurde mit Salpetersäure zersetzt, die Auflösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure wieder aufgelöst und das wenige schwefelsaure Bleioxyd bestimmt, aus der Auflösung das Wismuthoxyd mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss gefällt, und weiter nach Ansäuerung mit Schwefelsäure das Kupferoxyd mit Kalilauge präcipitirt.

Da der Niederschlag des schwefelsauern Baryts in a. vor dem Löthrohre Spuren von Bleioxyd verrieth, so wurde er mit concentrirter Salpetersäure behandelt, filtrirt und die Säure zur Trockne abgedampft. Der geringe Rückstand wurde mit Schwefelsäure angefeuchtet, geglüht und gewogen, dann weiter durch Glühen mit kohlensaurem Kali zersetzt, ausgelaugt, in Salpetersäure aufgelöst und das Blei mit Schwefelwasserstoffgas gefällt und wie gewöhnlich bestimmt. Diese Operation war nothwendig, weil sich in der concentrirten Salpetersäure mit dem schwefelsauren Bleioxyd auch schwefelsaurer Baryt aufgelöst hatte und zwar von 77 Gr. fast 2,5 Gr.

Die in b. mit Schwefelwasserstoffgas gesättigte Auflösung wurde vom Niederschlag abfiltrirt, eingedampft, durch Kochen mit Salpetersäure das Eisen wieder aufs Maximum oxydirt und die enthaltene Schwefelsäure durch salzsauren Baryt entfernt. Dann wurde in gelinder Wärme mit kohlensaurem Baryt das Eisenoxyd präcipitirt, der aufgelöste Baryt mit Schwefelsäure und weiter das Nickeloxyd in der Siedhitze mit Kalilauge gefällt.

Das Eisenoxyd wurde in verdünnter Schwefelsäure wieder aufgelöst und mit Aetzammoniak gefällt.

Um das Nickeloxyd auf einen Kobaltgehalt zu untersuchen, wurde es in Salzsäure aufgelöst, die Auflösung nach Zusatz einer hinreichenden Menge Salmiak mit Aetzammoniak in Ueberschuss versetzt, stark verdünnt und das Nickeloxyd durch Kalilauge in einer geschlossenen Flasche gefällt. Die klare farblose Flüssigkeit wurde dann mit hydrothionsaurem Ammoniak versetzt und dadurch etwas nickelhaltiges Kobalt erhalten.

Nach Abzug des Quarzes ergiebt sich folgendes Resultat für 100 Theile:

		Atome
Schwefel	38,46	19,23
Nickel	40,65	11,00
Eisen	3,48	1,03
Kobalt	0,28	
Wismuth	14,11	1,06
Kupfer	1,68	
Blei	1,58	
	100,24.	

Diese Mischung stimmt, mit einer kleinen Correction des Schwefelgehaltes, vollkommen mit der Formel $\dddot{Bi} + 12\,\dddot{Ni}$, wobei ein geringer Theil des Nickels durch Eisen und Kobalt ersetzt ist.

Nimmt man aber das Atomengewicht des Wismuths gemäss dem von A. Stromeyer entdeckten Superoxyd zu 8,83 an, so ist die Formel

$$\dot{Bi} + 4\,\dddot{Ni}.$$

Daraus berechnet sich die Mischung des reinen Minerals zu

Schwefel	40,35
Nickel	45,89
Wismuth	13,76
	100,00.

Das Wismuth befindet sich demnach auf der im Wismuthglanz vorkommenden Schwefelungsstufe, das Nickel aber auf einer bis jetzt unbekannten, welche dem Superoxyd entspricht. Diese Schwefelungsstufe findet sich auch im Schwefelkobalt von Müsen.

Print

Bound

In Tig

t

l

ght

III.

Vergleichende Uebersicht der Bestandtheile und Producte der Braunkohlen von Preusslitz, Neugattersleben, Lebendorf

A. Kohle von Preusslitz.		B. Kohle von Neugattersleben.		C. Kohle von Lebendorf	
	Th.		Th.		Th.
Vegetabil. Extract mit schwefels. und salzs. Kalk . . .	8,0	Vegetabil. Extract mit schwefels. Kalk- u. Talkerde u. salzs. Natron	14,58	Vegetabil. Extract mit Spuren v. Harz, schwefelsauren Kalk und salzsaurer Talkerde	6,2
Weissgelb. eigenthüml. Wachs in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen löslich . .	45,0	Röthlichbr. Harz in Alkohol u. ätherischen Oelen löslich	7,50	Röthlichbr. Harz in Alkohol u. ätherischen Oelen löslich	12,5
Schwefel, auch schwefel- u. essigs. Ammoniak, nach Castoreum riechendes Harz und vegetabil. Extract in Wasser gelöst	188,0	Gelbbraunes Harz in Aether unlöslich	7,50	Gelbbr. Wachsharz in Alkohol löslich	7,0
Dickes, butterartiges Oel v. grünbrauner Farbe mit Schwefel gemengt . . .	60,0	Schwefel, schwefels. u. essigs. Ammoniak u. vegetabilisches Extract in Wasser gelöst . .	0,930	Schwefel, essigsaures, kohlensaures und schwefelsaures Ammoniak, nach Castoreum riechendes Harz u. vegetabilisches Extract . .	165,0
Kohlens. Gas . .	5,520	Empyreumatisches Oel	0,620	Dickes brenzliches Oel	46,0
Kohlenwasserstoffgas	1,000	Kohlensaures Gas Kohlenwasserstoffgas Oelbildendes Gas Schwefelwasserstoffgas	132 Luftzenmasse.	Kohlens. Gas	44,750
Oelbildendes Gas	0,100	Verbrennl. Thle.	829,14	Kohlenwasserstoffgas .	2,000
Schwefelwasserstoffgas	76,96	Reine Kohle . .	402,0	Oelbildendes Gas	Spuren
Verbrennl. Theile	530,0	Diese gab. Asche	170,86	Schwefelwasserstoff . . .	15,500
Reine Kohle . .	530,0	Bestehend aus:		Verbrennl. Theile	966,0
Diese gaben Asche von 1000 Theilen 470 Theile, bestehend aus:		Kohlens. Kalk .	34,62	Reine Kohle . .	515,0
Kohlensaur. Kalk	35,5	Kohlens. Talk .	60,00	Diese gaben Asche in 1000 Theilen . .	33,8
Kohlensaur. Talk	77,5	Eisenoxyd . . .	25,00	Bestehend aus:	
Eisenoxyd . . .	28,0	Kieselerde u. Sand	47,08	Salzs. u. Schwefels. Kalk u. Talk . . .	6,2
Kieselerde . .	324,0	Ferner betrug der Gehalt:		Kohlens. Kalk .	4,1
Phosphors. Natron, salzs. u. schwefels. Kalk	5,0	An Humus . .	183,33	Kohlens. Talk .	14,5
Diese Braunkohle gab ferner:		An Wasser . .	168,00	Kieselerde u. Sand	8,3
An Humusgehalt	267,0			Ferner betrug der Gehalt:	
An Wasser . .	335,0			An Humus . .	416,0
				An Wasser . .	155,0

Aschersleben und Gutenberg auf 1000 Theile berechnet nach den chemischen Untersuchungen des

Dr. L. F. Bley in Bernburg.

D. Kohle von Aschersleben.	E. Kohle von Gutenberg bei Halle. a. helle	b. dunkle.
Vegetabil. Extract Th. mit Spuren v. Harz, salzs. Natron, Talkerde u. Kalk . . . 28,35	Schwefels. Eisen Th. u. Kupferoxyd auch Talkerde 12,50	Schwefels. Eisen Th. u. Kupferoxyd auch Talkerde 20,50
Gelbbraun. Harz, löslich in Alkohol u. ätherischen Oelen . 10,0	Harztheile . . . 42,0	Harztheile . . 19,780
Hellgelbes Wachsharz in Alkohol löslich 7,0	Dickes empyreumatisches Oel mit Schwefel 1,710	Empyreumatisches Oel mit Schwefel . 0,701
Schwefel, kohlensaures, essigs. und schwefelsaures Ammoniak, nach Castoreum riechendes Harz u. vegetabilisches Extract . . 160,0		
Dickes brenzl. Oel 56,0		
Kohlens. Gas 15,500	Kohlens. Gas	Kohlens. Gas
Kohlenwasserstoffgas . . 5,00	Kohlenwasserstoffgas	Kohlenwasserstoffgas
Oelbildendes Gas . . . . Spuren	Schwefelwasserstoffgas	Schwefelwasserstoffgas
Schwefelwasserstoffgas . . 17,00 (240 Unzenmasse.)	(1000 Unzenmasse.)	(22 Unzenmasse.)
Verbrennl. Thle. 860,0		
Reine Kohle . . 396,0	Kohle 296,5	Kohle 428,0
Dieselbe gab an Asche 140,0	Dieselbe gab an Asche . . . , . 85,68	Gab an Asche 154,0
Bestehend aus: salzs. und schwefels. Talk- u. Kalkerde . 5,280	Bestehend aus: Schwefels. Eisen, Kupfer u. Talkerde 2,68	Bestehend aus schwefelsaurem Eisen Kupfer u. Talkerde 1,20
Kohlens. Kalk . 58,75	Sand u. Kieselerde 56,00	Sand u. Kieselerde 140,0
Kohlens. Talk . 47,00	Eisenoxyd . . . 14,00	Eisenoxyd . . . 37,0
Eisenoxyd . . . 37,00	Talkerde . . . 13,00	Talkerde . . . 11,00
Kieselerde . . . 2,97		
Ferner betrug der Gehalt	Ferner:	Ferner:
An Humus . . . 358,0	Humus 100,0	Humus 190,0
An Wasser . . 167,5	Wasser , . . 400,0	Wasser . . . 350,0.

Nach diesen Untersuchungen und nach besonders angestellten Versuchen verhalten sich diese Braunkohlen:

a. für den Verbrennungsprocess, als Heizungsmaterial in folgender Reihe:

1) Lebendorfer, 2) Aschersleber, 3) Neugattersleber, 4) Preusslitzer, 5) dunkle von Gutenberg, 6) helle von daher;

b. für die Gasbeleuchtung:

1) Aschersleber, 2) Preusslitzer, 3) Neugattersleber, 4) Lebendorfer;

c. als Düngungsmittel bei Anwendung der blos zerkleinerten Kohle in Verbindung mit Kalk:

1) Lebendorfer, 2) Aschersleber, 3) Preusslitzer, 4) Neugattersleber;

d. als Düngungsmittel bei Anwendung der erhaltenen Asche:

1) Aschersleber, 2) Preusslitzer, 3) Neugattersleber, 4) Lebendorfer.

Die Gutenberger möchte dagegen wohl nur mit grosser Vorsicht zu dem Behufe der Düngung gebraucht werden können.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) *Von der Einwirkung der Kleesäure auf Eisenvitriol und Kupfervitriol,*

von

A. Vogel, in München.

Wenn man einen Krystall von schwefelsaurem Eisenoxydul in 6 bis 8 Theilen seines Gewichtes luftfreien Wassers auflöst, und dann eine concentrirte Auflösung von Kleesäure hinzusetzt, so nimmt die farblose Flüssigkeit des Eisensalzes eine gelbe Farbe an, ohne dass sich sogleich ein Niederschlag bildet; nur nach einiger Zeit fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben, worauf sich allmählig ein gelber Niederschlag zu Boden setzt.

Mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so wie mit Eisenchlorid, findet die oben erwähnte Farbenveränderung und Trübung nicht Statt; überhaupt wird kein Eisensalz, wenn es von Eisenoxydul vollkommen frei ist, weder durch Kleesäure, noch durch kleesaures Ammoniak getrübt.

Da Herr Rose schon wahrgenommen hatte, dass die Eisenoxydulsalze durch Kleesäure getrübt werden, und dass dieses mit den Eisenoxydsalzen nicht der Fall ist, so erscheint es nicht ohne Interesse, die dabei vorkommenden Phänomene näher zu prüfen, um daraus folgern zu können, ob jene Zersetzung der Eisensalze gänzlich, oder nur theilweise durch die Kleesäure bewirkt werden könne.

Zu diesem Endzwecke wurde die, von dem oben erwähnten, durch Kleesäure entstandenen gelben Niederschlag abgegossene Flüssigkeit mit einer neuen Menge Kleesäure versetzt, worauf sie sich nach einiger Zeit wieder zu trüben anfing. Das Hinzusetzen von Kleesäure zu den abgegossenen Flüssigkeiten wurde

so lange fortgesetzt, bis sich endlich nach einem Zeitraume von mehreren Stunden keine Trübung mehr zeigte.

Als diese abgegossenen Flüssigkeiten in einer Porcellanschale abgeraucht wurden, setzte sich während des Kochens zu verschiedenen Malen noch ein gelbes Pulver von kleesaurem Eisensalz ab, wovon die Flüssigkeit nach dem Abkühlen klar abgegossen wurde. Die bis zur dicken Syrupsconsistenz abgerauchte, sehr saure Flüssigkeit zog Feuchtigkeit aus der Luft an, und nun war es möglich, dieselbe von dem auf dem Boden befindlichen gelben Pulver klar abzugiessen. Diese abgegossene farblose Flüssigkeit wurde hierauf in einem Platintiegel bis zum Kochen erhitzt, wobei sich sogleich freie Schwefelsäure in weissen Dämpfen verflüchtigte, und da man mit der Erhitzung bis zum Glühen fortfuhr, so blieb nur eine sehr geringe Menge von Eisenoxyd zurück. Hieraus ergiebt sich das Resultat, dass in der abgegossenen Flüssigkeit freie Schwefelsäure nebst einer Spur von kleesaurem Eisensalz enthalten war.

Auch die mit Kleesäure versetzte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, wodurch zwar, wie schon gesagt, kein Niederschlag entsteht, zeigte beim Abdampfen eine bedeutende Menge Schwefelsäure im freien ungebundenen Zustande.

Bei der Einwirkung der Kleesäure auf schwefelsaures Eisenoxydul war es leicht, zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass die Kleesäure sich des Eisenoxyduls gänzlich bemächtigt, und alle Schwefelsäure daraus abscheidet, indem in der sehr concentrirten abgerauchten Flüssigkeit kein schwefelsaures Eisen mehr vorhanden war. Dass die Kleesäure auch aus dem schwefelsauren Eisenoxyd alle Schwefelsäure abscheidet, ist höchst wahrscheinlich; auf jeden Fall wird eine grosse Menge davon in Freiheit gesetzt.

Nachdem der durch Kleesäure in der Auflösung des grünen Vitriols entstandene Niederschlag mit einer hinreichenden Menge Wassers gewaschen und getrocknet war, zeigte er sich als ein feines staubiges Pulver von hellgelber Farbe.

In kaltem Wasser löst sich eine kaum wahrnehmbare Spur davon auf, und selbst in kochendem Wasser ist die Auflöslichkeit desselben nur höchst unbedeutend.

Durch concentrirte Schwefelsäure kann er ohne Temperaturerhöhung natürlich nicht zersetzt werden, weil das schwefel-

saure Eisenoxydul durch Kleesäure gänzlich zerlegbar ist; auch bringt die concentrirte Schwefelsäure, wenn man mit solcher das Pulver benetzt, keine wesentliche Veränderung in demselben hervor; wenn man aber etwas Wasser hinzusetzt, so löst sich das Pulver mit Hülfe der Wärme zu einer farblosen Flüssigkeit auf, ohne eine Zersetzung zu erleiden, und es kann daraus durch Abdampfen mit seiner gelben Farbe wieder abgeschieden werden.

Die concentrirte Hydrochlorsäure löst das gelbe Pulver, ohne Beihülfe von Wärme, zu einer Flüssigkeit von grünlicher Farbe auf. In dem gelben Pulver war kein basisches schwefelsaures Eisen enthalten, denn die Auflösung desselben in Hydrochlorsäure wird durch salzsauren Baryt nicht getrübt.

Eine concentrirte Auflösung der Kleesäure in Wasser, welche 12 Stunden mit dem Pulver in Berührung gewesen, und oft damit geschüttelt war, hatte eine kaum wahrnehmbare Spur von Eisen daraus aufgenommen. Selbst die kochende Auflösung der Kleesäure löst nur wenig von dem gelben Pulver auf, auch nimmt sie keine gelbe Farbe davon an, und obgleich nur eine geringe Menge des gelben Pulvers zur kochenden Kleesäure angewendet wurde, so blieb doch der grösste Theil desselben unaufgelöst zurück.

Das gelbe, bei der Temperatur des kochenden Wassers ausgetrocknete Pulver wurde in einer mit Vorlage versehenen Glasretorte bis zum Glühen erhitzt; es entwickelte sich kohlensaures Gas, und in die Vorlage gingen einige Tropfen einer farb- und geruchlosen Flüssigkeit über, welche sich wie reines Wasser verhielt. In der Retorte blieb ein schwarzer Rückstand in metallisch glänzenden Blättchen zurück. Der Magnet nahm aus dem gepülverten Rückstande etwas Eisenoxydul auf, und dasjenige, was vom Magnete nicht angezogen wurde, hatte ganz das Ansehen des Graphits; die Hydrochlorsäure löste nur mit Anwendung der Wärme etwas Eisen daraus auf, und dann blieb Kohle zurück. Die Striche, welche mit dieser graphitartigen nicht gepülverten Substanz auf Papier gezogen wurden, konnten durch Cautchouc wieder vertilgt werden.

Das gelbe Pulver mit einer kalten Auflösung von basischem kohlensaurem Kali benetzt, nimmt davon sogleich eine grüne Farbe an. Damit aufgekocht und filtrirt, bleibt das grüne Pulver zurück, welches sich nach dem Auswaschen in Hydrochlor-

säure mit Aufbrausen auflöst, und sich wie ein kohlensaures Eisenoxydoxydul verhält. Die filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure neutralisirt, giebt mit Kalkwasser einen bedeutenden weissen Niederschlag; es hatten sich also kleesaures Kali und kohlensaures Eisenoxydoxydul gebildet.

Das phosphorsaure Natron als kalte Auflösung angewendet, bringt die Veränderung der Farbe des Pulvers nicht sogleich hervor; aber durch Aufkochen entsteht ein schmuzig grünes Pulver, das aus phosphorsaurem Eisenoxydoxydul besteht, und in der Auflösung befindet sich kleesaures Natron.

Kleesäure auf Kupfervitriol.

Wenn einige Zeit dazu erfordert wird, bis die Kleesäure in dem Eisenvitriol einen Niederschlag hervorbringt, so ist diess umgekehrt mit dem Kupfervitriol keineswegs der Fall; der Niederschlag bildet sich sogleich in grosser Menge, wenn die Kupferlösung mit Kleesäure versetzt wird.

Die von dem Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wurde, wie beim Eisensalz, bis zur dünnen Syrupsconsistenz abgeraucht, wobei sich alsdann durch Abkühlen eine geringe Menge kleesaures Kupfer davon abschied. Die von diesem Bodensatz abgegossene Flüssigkeit war frei von Kupfer, und verhielt sich wie concentrirte Schwefelsäure, welche sich beim Erhitzen als ein weisser Rauch verflüchtigte.

Der durch Kleesäure in der Auflösung von Kupfervitriol entstandene Niederschlag wurde mit einer hinreichenden Menge Wassers gewaschen, bis alle freie Schwefelsäure davon entfernt war, und bei der Temperatur des kochenden Wassers getrocknet. Er zeigte sich nach dem Austrocknen als ein hellblaues Pulver, welches sich in kaltem Wasser nicht auflöst, und auch in kochendem Wasser fast unauflöslich ist. Ebenso ist er fast unauflöslich in einer kalten oder kochenden Auflösung von Kleesäure. Mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, verliert das Pulver seine blaue Farbe nicht. In concentrirter Hydrochlorsäure löst es sich mit Hülfe der Wärme zu einer gelbgrünen Flüssigkeit auf, in welcher keine Schwefelsäure zugegen ist.

Mit einer Auflösung von basischem kohlensaurem Kali übergossen, nimmt es eine azurblaue Farbe an, und wird durch Aufkochen mit derselben schwarz; in der Flüssigkeit befand sich

kleesaures Kali, und der im Wasser unauflösliche Bodensatz verhielt sich wie kohlensaures Kupfer.

Noch vor dem Glühen verliert es seine weissblaue Farbe, ist aber unschmelzbar. In einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, entwickelt sich kohlensaures Gas, und in der Retorte bleibt metallisches Kupfer mit einer geringen Menge von Kupferoxydul, welches letztere durch Hydrochlorsäure davon getrennt werden konnte.

Schluss.

Aus den eben aufgezählten Versuchen geht hervor, dass die so mächtige Kleesäure, welche bekanntlich den Gips zersetzt, was man durch ihre Affinität zum Kalke erklärt, auch aus den schwefelsauren Salzen des Eisens und Kupfers die Schwefelsäure vollkommen abzuscheiden im Stande ist, und folglich für jene metallischen Basen eine grössere Affinität hat, als die Schwefelsäure selbst. Wahrscheinlich findet durch die Kleesäure auch eine gänzliche Zersetzung jener schwefelsauren Salze Statt, welche die Oxyde des Zinks, Mangans, Cadmiums u. s. w. zur Basis haben, da sie nach Herrn Rose in deren Auflösungen ebenfalls Niederschläge hervorbringt. Das kleesaure Eisenoxydoxydul, ein gelbes in Wasser fast unauflösliches Pulver, hinterlässt beim Glühen in verschlossenen Gefässen eine graphitartige Substanz, und das kleesaure Kupferoxyd, ein weissblaues, in Wasser unauflöliches Pulver, hinterlässt beim Glühen metallisches Kupfer mit einer geringen Menge von Kupferoxydul.

---

2) *Ueber eine Feuererscheinung bei der chemischen Verbindung der Metalle unter sich, und über Arsenik-Wasserstoffgas,*

von

A. Vogel, in München.

Diejenigen elektronegativen Metalle, welche nach der Analogie des Phosphors und Schwefels mit Sauerstoff eigenthümliche Säuren bilden, wie Arsenik und Antimon, sind es vorzüglich, welche am meisten dazu geeignet scheinen, sich mit

andern mehr elektropositiven Metallen, deren Oxyde Salzbasen darstellen, in bestimmten Verhältnissen zu vereinigen.

Diese Verbindungen der elektronegativen Metalle mit den positiven unterscheiden sich auf mannigfache Weise von den einfachen Zusammenschmelzungen oder Legirungen, besonders aber dadurch, dass, wenn man sie lange in geschmolzenem Zustande erhält, das schwere Metall nicht zu Boden sinkt, und das leichtere nicht die Oberfläche einnimmt. Hingegen wissen wir, dass bei Legirungen, wie z. B. bei jener aus Gold, Silber und Kupfer, wenn sie lange in ruhigem Flusse bleibt, das Gold, als das schwerste von den drei genannten Metallen, sich in grösserer Menge auf dem Boden als in der Höhe befindet. Ebenso trennt sich in der Legirung des Glockenmetalls beim Schmelzen das Zinn zum Theil vom Kupfer.

Bekannt ist, dass die Verbindung des Zinks mit Tellur unter heftiger Wärmeentwickelung von Statten geht, und dass, wenn man bei der Fabrication des Messings Kupfer und Zink zusammenschmelzt, im Augenblicke ihrer Verbindung die Masse umher geschleudert wird; ob aber in diesem letztern Fall eine Feuererscheinung wahrzunehmen ist, lässt sich wohl nicht mit Gewissheit bestimmen, weil sich das geschmolzene Kupfer selbst in glühendem Zustande befindet.

Die grosse Analogie, welche Phosphor und Arsenik mit einander haben, ist nicht allein der Knoblauchgeruch, welcher unter gewissen Bedingungen beiden eigenthümlich ist, sondern sie zeigt sich vorzüglich in ihren Verbindungen, sowohl in denen mit Sauerstoff, als auch in denen mit Wasserstoff. Mit letzterem geben beide sehr brennbare, nicht saure Gasarten, welche unter den nämlichen Umständen zersetzt werden können.

Das Arsenikmetall hat aber, hinsichtlich seines Verhaltens zu Metallen mit einem andern brennbaren Metalloide, mit dem Schwefel nämlich, noch eine andere auffallende Analogie.

Die Feuererscheinung, welche das Brom, wenn es sich mit Phosphor und einigen Metallen verbindet, hervorbringt, ist hinlänglich bekannt; ebenso wissen wir von dem Schwefel, dass eine Feuererscheinung durch ihn in dem Augenblicke entsteht, wo er sich mit verschiedenen Metallen verbindet.

Das Arsenik verhält sich nun, wenigstens zu einem der

Metalle, ganz so, wie der Schwefel, was durch folgenden Versuch dargethan wird:

In einem bedeckten Tiegel erhitzte ich 2 M. G. Zink (64,2), und als es gänzlich geschmolzen, aber vom Glühen noch weit entfernt war, zog ich den Tiegel aus dem Feuer zurück, und setzte dann unter schnellen Umrühren ein M. G. fein gepülvertes metallisches Arsenik (37,6), welches kaum bis zum Siedepuncte des Wassers erwärmt war, hinzu. Nach einem einige Zeit lang fortgesetzten Umrühren mit einem reinen Pfeifenstiel gerieht die bis dahin durchaus nicht leuchtende Masse in das heftigste Rothglühen, und zwar mit der dunkelrothen Farbe, gerade, als wenn sich Schwefel mit den Metallen verbindet, und nun entwickelten sich einige Arsenikdämpfe, welche über der rothglühenden geschmolzenen Masse mit bläulichweisser Flamme verbrannten. Es ist nicht einmal nothwendig, das feingepülverte Arsenik vorher zu erwärmen; der Versuch gelingt schon bei einer Temperatur von + 15° R. und bei niederen Temperaturen.

Bei der Vereinigung von gleichem M. G. von Arsenik und Zink findet die Feuererscheinung ebenfalls, aber, weil die Masse wegen der grössern Menge von Arsenik leichter erstarrt, in einem weniger lebhaften Grade Statt, als bei dem oben angeführten Verhältnisse mit 2 M. G. Zink und 1 M. G. Arsenik.

Bei dem Eintragen des gepülverten Arseniks in geschmolzenes Zinn und Blei konnte ich die Feuererscheinung nicht wahrnehmen.

Eben so wenig wollte es mir gelingen, diese Lichterscheinung hervorzubringen, wenn ich geschmolzenes Antimon mit Zink, Blei oder Zinn, alle in geschmolzenem Zustande, mit einander vermengte, obgleich es wahrscheinlich ist, dass, wenn der Versuch mit grossen Massen der ebengenannten Metalle angestellt würde, die Lichterscheinung vielleicht bemerkbar werden könnte. Die Verbindung aus Zink und Antimon bleibt sehr lange flüssig, und sie scheint viel schmelzbarer zu sein, als jedes der Metalle einzeln genommen. Nach dem Erkalten war sie sehr spröde, und auf der Oberfläche derselben zeigten sich gelbe, braune und blaue pfauenartige Verzierungen, welche Erscheinung vielleicht einer Spur von Cadmium zugeschrieben werden dürfte.

Das aus obiger Verbindung aus gleichen M. G. der beiden

Metalle, Zink und Arsenik, durch verdünnte Hydrochlorsäure entstandene Arsenikwasserstoffgas, enthält kein reines Wasserstoffgas, und wird von einer Auflösung des schwefelsauren Kupfers vollkommen absorbirt.

Lässt man einige Blasen Chlorgas in dasselbe über Quecksilber streichen, so entsteht eine Entzündung mit lebhafter weisser Flamme, wobei sich schwarze metallische Blättchen von Arsenik absetzen, welche aber durch einen Ueberschuss von Chlorgas gänzlich wieder verschwinden, und sich zu einer farblosen Flüssigkeit von Arsenikchlorid auflösen.

Das Gas wurde theils über Quecksilber, theils in gut ausgekochtem luftleerem Wasser aufgefangen; von mehreren damit ganz angefüllten und verpichten Flaschen wurden einige den Sonnenstrahlen ausgesetzt, und andere, mit schwarzem Papier umhüllt, in der Dunkelheit aufbewahrt. Nach einigen Tagen hatte das der Sonne ausgestellte Gas eine schwarze Schicht abgesetzt, wodurch das Glas der Gefässe ganz undurchsichtig geworden war; das im Dunkeln aufbewahrte Gas hingegen fing erst nach Verlauf von 8 Tagen an, einige schwarze Flocken im Innern des Gefässes abzusetzen.

Die in den Flaschen durch die Einwirkung der Sonne allein abgesetzte schwarze Substanz, welche theils in metallisch glänzenden Blättchen, theils in einem schwarzen abschmuzenden Pulver bestand, wurde, nachdem letzteres hinreichend getrocknet war, mit etwas Kupferoxyd vermengt, in einer kleinen Röhre erhitzt, wobei aber keine Wassertropfen wahrnehmbar waren; demnach scheint das staubige Pulver kein Hydrat, sondern vielmehr ein Suboxyd des Arseniks zu sein, welches hier den metallischen Arsenikblättchen beigemengt war. Dieser Meinung war auch Stromeyer zugethan, und Soubeiran konnte in der durch Chlor oder durch Luft entstandenen schwarzen Substanz ebenfalls keinen Wasserstoff finden.

Die Sonnenstrahlen bringen also die nämliche zersetzende Wirkung auf das Gas hervor wie die Wärme, denn Soubeiran hat gezeigt, dass, wenn man das Gas in einer Glocke vermittelst der Flamme einer Weingeistlampe erwärmt, sich metallisches Arsenik an den innern Wanden der Glocke absetzt, wobei ein Volumen des Arsenikwasserstoffgases $1\frac{1}{2}$ Volumina reines Wasserstoffgas geben soll.

Von der Richtigkeit der ersten Thatsache habe ich mich überzeugt, nämlich davon, dass durch Erwärmen Arsenik-Metall ausgeschieden wird; es ist mir aber nicht gelungen, die ganze Menge des Arseniks davon zu trennen, und das zusammengesetzte Gas auf ganz reines Wasserstoffgas zurück zu führen. Ich machte den Versuch in hohen Glocken über Quecksilber. Wegen der grossen Ausdehnung des Gases können hierzu nur kleine Mengen angewendet werden, auch darf das Gas nicht feucht sein, weil sonst die Wasserdämpfe nicht gestatten, die erforderliche Hitze zu geben. Der obere Theil der Glocke, welche das Gas enthielt, wurde mit einem verschiebbaren Drathgitter, dessen innerer Raum mit glühenden Kohlen angefüllt war, umgeben, und die Kohlen wurden ausserdem noch vermittelst eines Blasebalges in lebhaftem Glühen erhalten, so, dass die Glocke selbst, so stark, als es das Glas ertragen konnte, erwärmt wurde.

Es hatten sich nach anhaltendem Glühen im Innern der Glocke schwarze Blättchen abgesetzt. Nachdem das Gas abgekühlt war, brachte ich es in eine reine trockne Glocke, und erhitzte es von Neuem auf dieselbe Weise.

Diese Operation mit dem Wechsel der Glocken wurde so lange fortgesetzt, bis sich in dem Gas in einer reinen Glocke kein Arsenik mehr ablagerte. Nach dem Abkühlen des Gases bis zur Temperatur der Luft hatte es 25 bis 30 pr. Ct. an Volumen zugenommen, aber bei keinem Versuche stieg die Zunahme bis auf $1\frac{1}{2}$ Volumina. Als das Gas, welches einer anhaltenden Hitze ausgesetzt gewesen war, und aus welchem sich durch fortgesetztes Erhitzen kein Arsenik mehr abscheiden liess, in eine kleine Glocke gebracht, und mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupfer versetzt wurde, bildeten sich immer noch schwarze Blättchen, eben so beim Verbrennen des Gases, so wie auch durch Zusatz von etwas Chlorgas.

Ich konnte also auf diese Weise nicht dahin gelangen, die ganze Menge des Arseniks aus dem Gase abzuscheiden, und das Gas um die Hälfte seines Volumens zu vermehren.

Auch durch die Sonnenstrahlen, welchen ich das Gas in einer Glocke im vorigen Sommer mehrere Monate hindurch ausgesetzt hatte, konnte ich es nicht dahin bringen, das Arsenik ganz daraus zu entfernen, und das Gas in reines Wasserstoffgas zu verwandeln.

Wir sehen also hier zwischen dem Arsenik-Wasserstoffgas und dem Phosphor-Wasserstoffgas eine auffallende Analogie, denn wenn man das von selbst entzündliche Phosphor-Wasserstoffgas den Sonnenstrahlen ausstellt, so setzt sich in kurzer Zeit eine bedeutende Menge rothen Phosphors an den innern Wänden des Glases ab, und das Gas entzündet sich nun nicht mehr von selbst an der atmosphärischen Luft, wohl aber immer noch sehr leicht durch Berührung mit Chlorgas.

Das von selbst entzündliche Phosphor-Wasserstoffgas über Quecksilber mit glühenden Kohlen stark erhitzt, verlor dadurch ebenfalls seine Selbstentzündlichkeit, ohne dass hierbei ein bemerkbarer Absatz von Phosphor wahrzunehmen gewesen wäre.

Schluss.

Aus den bezeichneten Versuchen ergiebt sich: dass, wenn fein gepülvertes Arsenikmetall bei der mittleren Temperatur der Luft in geschmolzenes, nicht glühendes Zink getragen wird, durch die chemische Verbindung der beiden Metalle eine Feuererscheinung, ein heftiges Glühen entsteht.

Das Arsenik in geschmolzenes Zinn und Blei geworfen, bringt diese Feuererscheinung nicht hervor, eben so wenig das Antimon mit Zink, Blei oder Zinn.

Das Arsenik-Wasserstoffgas, welches aus einer Verbindung von gleichen M. G. Zink und Arsenik durch verdünnte Hydrochlorsäure entwickelt wird, ist ganz vollkommen rein.

Durch die Sonnenstrahlen, so wie durch anhaltendes Erhitzen, scheidet sich zwar eine bedeutende Menge Arsenik-Metall daraus ab, aber niemals kann die ganze darin enthaltene Menge des Arseniks hierdurch ausgeschieden werden.

III.

Ueber das Färben des Goldes,

von

J. C. Dernen in Bonn.

Durch den Aufsatz des Herrn Lampadius über *das Färben des Goldes* (siehe Erdmann's Journal für technische und ökonomische Chemie, Jahrgang 1833 Bd. XVI. Heft 4. S. 398.) wurde ich veranlasst, die dort angegebene neue Färbeflüssigkeit anzuwenden, um den dadurch für den Goldarbei-

ter zu erwartenden Vortheil (da diese Farbeflüssigkeit das Gold nicht angreifen soll) zu geniessen. Die Mittheilung der Resultate mehrerer in dieser Hinsicht von mir angestellter Versuche, mit verschiedenen Goldarbeiten könnte vielleicht zu fernerer Verbesserung dieses Gegenstandes etwas beitragen. Möchte doch auch Herr Lampadius seine hierüber gemachten Erfahrungen nach seinem Versprechen. (a. a. O. S. 407) mittheilen.

Vers. 1. Goldarbeiten aus *14karäthigem Golde*, welche in der von Herrn Lampadius (a. a. O. S. 406) angegebenen Flüssigkeit, bestehend aus 1 Theil Salpetersäure und 10 Theilen Holzessig, gekocht wurden, erhielten an den reinen Goldstellen eine recht *hübsche lebhafte gelbe Farbe;* die Stellen hingegen, wo die Arbeiten zusammengelöthet waren, blieben immer *blass weisslichgelb*, auch selbst nachdem die Arbeiten *7 bis 8 Mal geglüht*, und *wieder in der Flüssigkeit gekocht* waren.

Ver. 2. Goldarbeiten aus *18karäthigem Golde* wurden *noch weniger* schön gefärbt; diese blieben, mit obiger Farbflüssigkeit behandelt, *im Ganzen* selbst an den reinen Goldstellen, blass weisslichgelb. Die Löthstellen aber zeigten sich nicht so weisslich wie beim 14karäth. Golde.

Vers. 3. Da ich nun mit der empfohlenen Flüssigkeit die erwünschte schöne Farbe des Goldes nicht erhalten konnte, so versuchte ich durch einen grössern Zusatz von Salpetersäure die Farbe zu erhöhen. Ein Zusatz von $\frac{1}{10}$ Salpetersäure bewirkte dieses etwas, und so setzte ich noch $\frac{1}{10}$ und dann noch mehr Salpetersäure zu, bis endlich von beiden Säuren gleiche Gewichte angewendet waren; jedoch blieben immer, wie früher, die Löthstellen des 14karäthigen Goldes blass, und das 18karäthige Gold erhielt hierdurch auch immer noch nicht die schöne gelbe Farbe, welche das Gold beim Färben nach der früheren Methode, wobei gleiche Theile Salz, Alaun und Salpeter angewendet werden, erhält.

Obschon nun die Resultate dieser neuen Methode, das Gold durch Behandlung mit Säuren zu färben, nicht so günstig ausfielen, als man wohl auf den Vorschlag des Herrn Lampadius, eines so erfahrnen Chemikers, erwarten durfte, so konnte ich mich dennoch nicht entschliessen, die angefangenen Ver-

suche sogleich wieder aufzugeben. Vertrauend auf Herrn Lampadius's Meinung, dass das Gold sich färben lasse, ohne Mittel anzuwenden, welche Chlor enthalten, und daher auch das Gold nicht auflösen können, setzte ich meine Versuche unter Anwendung von *Salzen*, welche kein Chlor enthalten, fort.

Ver. 4. Als Zusatz zu der Lampadius'schen Farbeflüssigkeit wählte ich zuerst *Alaun*, erhielt aber auch kein günstigeres Resultat, und eben so wenig mit schwefelsaurem Eisenoxydul, Borax, oder schwefelsaurem Zink.

Als die Färbung des Goldes auf diese Art auch nicht gelingen wollte, so prüfte ich noch die Methode des Dr. Mac Culloch (a. a. O. S. 406), aber auch vermittelst des *Ammoniaks* wollte die Färbung nicht den erwünschten Erfolg liefern, Da der hohe Preis dieses Mittels ohne dem auch diese Färbung für den Goldarbeiter unpraktisch machen würde, so kochte ich das zu färbende Gold versuchsweise in einer Auflösung von Salmiak, und setzte vor und nach *frischgebrannten* Kalk zu, damit das freiwerdende *Ammoniak* sich im Augenblick seiner Entbindung mit dem Kupferoxyd der Goldarbeit verbinden könne, welches auch Anfangs recht leicht erfolgte. Als durch dieses Verfahren die Kupferoxydhaut zwei Mal, nach wiederholtem Reinigen und Glühen, aufgelöst war, wurde sie fernerhin nicht mehr, oder doch nur noch beim dritten Kochen, schwach angegriffen. Daher sah ich mich veranlasst, auch diese Methode einstweilen aufzugeben, bis mir später vielleicht doch, durch fortgesetzte Versuche, eine Färbungsmethode gelingen werde, die, nach den Grundsätzen des Herrn Lampadius, das Gold nicht angreift.

Die Mischung des Schlaglothes hat auf das Blassbleiben desselben beim Färben gewiss nicht geringen Einfluss, und da die Mischung desselben bei mehreren Goldarbeitern verschieden ist, so scheint mir noch die Mittheilung der Zusammensetzung des von mir angewendeten Schlaglothes, in Bezug auf die misslungenen Versuche von Wichtigkeit zu sein.

Das Loth zu 18karäthigem Golde, welches ich anwende, besteht aus 16 Theile 18karäthigem Golde,
6 – feinem Silber,
3 – Kupfer.

Zu 14karäthigem Goldlothe nehme ich

6 Theile 14karäthiges Gold
4 – feines Silber
1 – Kupfer.

Hieraus lässt sich nun leicht ersehen, wie ungleich in der Legirung das verarbeitete Gold, und das Schlagloth sind, und dass die zum Färben des Goldes angewendete Flüssigkeit entweder auf das Schlagloth viel stärker wirken müsse, um so viel Legirung daraus aufzulösen, dass eine reine Goldfarbe hervorgerufen werde, oder dass in der Farbeflüssigkeit Gold aufgelöst sein muss, welches sich durch galvanische Wirkung der verschiedenen Metalle auf das Loth niederschlägt.

Die Mittheilung einiger Beobachtungen über die, bis jetzt gebräuchliche Methode, das Gold zu färben, lasse ich auf obige Versuche folgen, da dieselbe doch noch allgemein angewendet wird, und diese Mittheilung hier nicht am unrechten Orte sein dürfte.

Zur bessern Verständigung des Vorganges beim Färben des Goldes schicke ich den von mir gesammelten Erfahrungen eine kurze Beschreibung des Verfahrens beim Goldfärben voraus.

Die zu färbende Goldarbeit wird zuerst geglüht, dann in verdünnter Salpetersäure gekocht, hierauf in reinem Wasser mit der Drathbürste gekratzt. Nach dieser Vorbereitung folgt nun das eigentliche Färben, indem das so gereinigte Gold in einer wässrigen Lösung von *Alaun*, *Salz* und *Salpeter* gekocht wird. Bald werden diese Substanzen zu gleichen Theilen, bald mit Ueberschuss von Salz oder Salpeter angewendet, jenachdem die Goldarbeiter Recepte hierzu von andern erhalten haben, oder nach ihrer Erfahrung als die beste Mischung kennen lernten. In dieser Mischung nun bleiben die Goldarbeiten so lange, bis sie, nach mehrmaligem Herausnehmen und Abspülen in reinem oder in schwach mit Salpetersäure gesäuertem Wasser, die gewünschte Farbe erhalten haben, welches gewöhnlich erst erfolgt, nachdem die Flüssigkeit beinahe bis zur Trockne eingekocht ist. Man ersetzt darauf das verdunstete Wasser wieder, und kocht dann das Gold in dieser verdünnten Farbe noch eine kurze Zeit.

Bei der vielfältigen Wiederholung dieser Operation des Goldfärbens machte ich nun folgende Beobachtungen.

1) Dieso Farbmasse ertheilt dem Golde erst die schöne gelbe Farbe, nachdem dieses *längere* Zeit darin gekocht hat.

2) Wirkt die Farbemasse kräftiger, wenn sie soweit eingekocht wird, dass sich *Chlordämpfe* daraus entwickeln, und sie dann wieder mit Wasser verdünnt aufgekocht wird.

3) Beschleunigt ein Zusatz von etwas Salzsäure die Färbung.

4) Wird Gold, welches blos mit Kupfer legirt ist, schneller und schöner gefärbt als Gold, welches mit Silber, oder mit Kupfer und Silber legirt ist.

5) Behalten die Stellen an den Goldarbeiten, woran Schlagloth ist, länger eine schlechte Farbe, als die reinen Goldstellen.

6) Ist die Farbemasse zu stark, entweder durch zu viel Salpeter, oder durch zu viel Salzsäure, so greift sie das Gold zu stark an, vorzüglich aber die *Löthstellen*, welche dann wohl dunkel schwarzbraun, und leicht zerbrechlich werden.

7) Auch an mit Silber legirtem Golde, welches man wegen des Silberzusatzes, (s. N. 4.) sehr lange — wenn auch die Farbemasse nicht zu stark ist — kochen muss, werden die Löthstellen leicht zerbrechlich.

Aus diesen Beobachtungen liessen sich nun vielleicht folgende Schlüsse ziehen. Soll das Färben des Goldes gelingen, so muss *Chlor* in der Farbemasse vorhanden sein, wodurch Gold aufgelöst wird, das sich nun wahrscheinlich, da Kupfer gegen Gold positiv elektrisch ist, durch galvanische Wirkung dieser Metalle auf einander, regulinisch auf die Goldarbeit, und vorzüglich auf das Schlagloth niederschlägt, indem Kupfer aus der Goldarbeit aufgelöst wird.

Da aber Silber nicht so positiv elektrisch gegen Gold ist, als Kupfer, daher auch das Gold nicht so leicht reducirt, so lässt sich hieraus erklären, warum das Silber dem Färben des Goldes so nachtheilig ist. Auch mag das Silber, welches sich aus dem, sich beim Färben bildenden Chlorsilber, durch Kupfer unter Mitwirkung der Farbingredienzien reducirt, dem Färben des Goldes hinderlich sein, indem es sich mit dem gleichzeitig reducirten Golde auf die Goldarbeiten niederschlägt, und durch seine weisse Farbe das Gold blass macht.

Mittheilungen vermischten Inhalts.

1) Betrachtungen über die Zusammensetzung der Haloidsalze und die Existenz der ihnen entsprechenden Salze der Wasserstoffsäuren,

von

Ludwig Schnaubert.

Fast kein Gegenstand der Chemie ist so lange erfolglos bestritten worden, als die Haloidsalze und die ihnen verwandten Verbindungen der Wasserstoffsäuren mit Salzbasen. Dessen ungeachtet ist und bleibt das Resultat der vielen Verhandlungen darüber, dass nichts entschieden werden könne, da für und wider jede der beiden herrschenden Meinungen Beweise sprechen. Seit geraumer Zeit hege ich in Beziehung solcher eine Ansicht, welche die anderen gleichsam vermittelt; wie es mir scheint, von den meisten Thatsachen unterstützt wird, und solche am natürlichsten erklärt. Solche mitzutheilen, und mit den Gründen, worauf sie sich stützt, der Prüfung zu übergeben, ist der Zweck gegenwärtiger Abhandlung, welche in zwei Abschnitte zerfallen mag.

Erster Abschnitt. Verschiedene Meinungen über die Haloidsalze, deren Verbindung und Zersetzung mit Wasser und darauf bezügliche allgemeine Erfahrungen.

Wie erwähnt sind es vorzüglich zwei verschiedene Ansichten, welchen die Chemiker in Betreff der Haloidsalze und der ihnen entsprechenden Salze der Wasserstoffsäuren zugethan sind. Die *erste* ist von Berzelius angegeben, und empfiehlt sich durch ihre Einfachheit und Consequenz in den meisten Fällen. Nach ihm sind die Haloidsalze Verbindungen eines me-

tallischen Körpers mit einem Salzbilder, und bleiben unverändert, wenn sie sich mit Wasser zu Hydraten verbinden, von solchen gelöst oder aus der wässerigen Lösung durch Verdunsten ausgeschieden werden. Wenn man daher auf Salzbasen die Wasserstoffsäure eines Salzbilders einwirken lässt, bildet sich Wasser, und die reducirte Base giebt mit dem Salzbilder ein Haloidsalz, das sich in fester Form trocken oder wasserhaltig abscheidet, oder in der Flüssigkeit bei hinreichender Wassermenge gelöst bleibt. Daher giebt es auch nach genanntem Chemiker keine neutralen Salze mit Wasserstoffsäuren, sondern sie können nur basische oder saure Haloidsalze sein, je nachdem sich diese mit den Basen oder Wasserstoffsäuren vereinigt haben.

Nach der *zweiten* Vorstellungsart werden die Haloidsalze in festem Zustande, wenn sie Wasser oder dessen Bestandtheile chemisch binden, oder sich in Wasser auflösen, immer durch dessen Zersetzung in Salze einer Wasserstoffsäure mit einer Base verwandelt, und umgekehrt verändern sich letztere Salze, wenn sie in den ersten Zustand übergehen, und vom Wasser oder dessen Bestandtheilen getrennt werden, wieder in Haloidsalze. Diese Ansicht hat den Fehler, dass sie die Grenze zwischen Haloidsalzen und den Salzen der Wasserstoffsäuren nicht bestimmt, daher die Hydrate der ersteren mit letzteren verwechselt, besonders da viele Haloidsalze in festem Zustande einen veränderlichen Wassergehalt haben, der sowohl von anhängendem, als chemisch gebundenem Wasser herrühren kann.

Die Salze, welche überhaupt im festen, flüssigen, dunstförmigen und gasförmigen Zustande (wie z. B. das Siliciumfluoridgas) erscheinen können, sind nach unserer Meinung entweder *Basensalze*, aus einer unorganischen oder organischen Base und einer Sauerstoffsäure oder Wasserstoffsäure zusammengesetzt, welche sich mit Wasser secundär zu Hydraten, oder einfach beim Lösen verbinden; oder sie sind *Haloidsalze*, aus einem Salzbilder und einem metallischen Stoffe bestehend, welche trocken oder als Hydrate beim Auflösen in Wasser dieses zersetzen, zu Basensalzen mit Wasserstoffsäuren werden, und aus ihrer wässerigen Auflösung geschieden, unter Wasserbildung ihren früheren Zustand annehmen. Wenn Haloidsalze in festem Zustande Wasser enthalten, so ist solches darin ent-

weder interponirt, wie z. B. in dem krystallisirten Natriumchlorid, oder als Hydratwasser enthalten, wie z. B. im Kupferchlorid, daher jene Salze keine Aenderung in ihrer Zusammensetzung erfahren, wenn man ihren Wassergehalt durch Erwärmen verjagt. Es scheint gegen diese meine Ansicht der Haloidsalze zu sein, dass manche Hydrochlorate von Metalloxyden, z. B. die des Kupferoxyds und Chromoxyds dieselbe Farbe besitzen, als die entsprechenden Chloride im Hydratzustande, und erst ihre Farbe verändern, wenn sie in trocknen Zustand übergehen, allein die grosse Aehnlichkeit der Haloidsalze mit den Sauerstoffsalzen kann jenen Einwurf wohl widerlegen.

Die Haloidsalze sind entweder eigentliche Haloidsalze, wenn sie beim Auflösen in Wasser sich in Basensalze von Wasserstoffsäuren verwandeln, oder sie sind *Haloidsäuren*, als Verbindungen eines Metalles mit so grosser Menge eines Salzbilders, dass beim Auflösen in Wasser eine hinreichende Quantität desselben zersetzt wird, um das Metall in eine Sauerstoffsäure zu verwandeln, die mit aller zugleich gebildeten Wasserstoffsäure verbunden, eine Doppelsäure darstellt; wird diese nachher wieder unter Wassererzeugung von dem sie lösenden Wasser geschieden, so bildet sich wieder die vorige Haloidsäure, in trocknem Zustande oder als Hydrat. Ein Beispiel ist das flüssige Zinnbichlorid Cl_4 Sn, welches in Wasser aufgelöst Zinnhydrochlorsäure O_2 Sn + 4 H Cl giebt. Von den oben erwähnten sauren Haloidsalzen, als Verbindungen der Haloidsalze mit einer Wasserstoffsäure, sind übrigens die Haloidsäuren ihrer Natur nach wesentlich verschieden. Hierbei ist zu bemerken, dass es mir nicht consequent zu sein scheint, wenn Chemiker die in Wasser aufgelösten Haloidsalze mit Berzelius als darin unverändert annehmen, die Haloidsäuren aber in Wasser aufgelöst mit uns als Verbindungen von Wasserstoffsäuren mit Sauerstoffsäuren ansehen.

Ausser den unten anzuführenden besonderen Erfahrungen, welche zur Bestätigung unserer Ansicht über die Haloidsalze dienen, sind es noch folgende allgemeine Gründe, welche dafür sprechen:

1) Die Anziehung der Salzbilder zum Sauerstoff ist gering, stärker die der Erzbilder (Phosphor, Schwefel, Selen, Bor und

Carbon), am stärksten aber die der Metalloide (Erd- und Alkalimetalle) zu jenem. Hieraus erklärt sich, warum die Verbindungen der Salzbilder unter sich, von Wasser ohne Veränderung, die der Salzbilder mit Erzbildern dagegen vom Wasser mit gänzlicher Veränderung und Zersetzung desselben aufgelöst werden, während dabei gewöhnlich eine Wasserstoffsäure und Sauerstoffsäure entsteht, worüber alle Chemiker gleicher Meinung sind. Da nun, wenn sich die Haloidsalze der Metalloide in Wasser auflösen, die Umstände zu dessen Zersetzung noch viel günstiger sind, und dieselbe auch durch andere Thatsachen sehr wahrscheinlich gemacht wird, so hat man wohl Grund bei der Auflösung der Haloidsalze der Metalloide, und also auch der Metalle, eine Wasserzersetzung und die Bildung eines Basensalzes mit einer Wasserstoffsäure anzunehmen.

2) Noch mehr wird man in dieser Meinung bestärkt, wenn man erwägt, dass die meisten Metalloide geneigt sind, schon für sich das Wasser zu zersetzen, um sich mit dessen Sauerstoffe zu verbinden; dass auch die Salzbilder allein in vielen unbezweifelten Fällen das Wasser zerlegen, um mit dessen Wasserstoffe Säuren zu bilden; und endlich dass die Basen überhaupt eine grosse Anziehung zu den Wasserstoffsäuren haben.

3) Wenn man auch nicht geradezu beweisen kann, dass beim Auflösen der Haloidsalze in Wasser solches zersetzt werde und sich das Salz einer Wasserstoffsäure bilde, so kann man es wohl bei manchen höheren Verbindungsstufen der Salzbilder, nämlich bei den Haloidsäuren, z. B. bei dem Chromperchlorid, das in Wasser aufgelöst die Eigenschaften einer Doppelsäure zeigt, also keine Verbindung des metallischen Chroms mit Chlor sein kann. Uebrigens bin ich überzeugt, dass die Haloidsalze nur dadurch einen salzigen Geschmack besitzen, dass sie durch Auflösen in Wasser zu Salzen der Wasserstoffsäuren werden.

4) Es scheint auffallend, dass die Wasserstoffsäuren, welche in ihren Eigenschaften den Sauerstoffsäuren so ähnlich sind, wenn sie in Wasser gelöste Salzbasen neutralisiren, ganz anders wirken und letztere reduciren sollen. Noch weniger ist aber einzusehen, wie erstere Säuren dieselbe Wirkung äussern sollen, wenn sie sich im wässerigen Zustande mit Metallsäuren zu Doppelsäuren verbinden, da die sauren Eigenschaften

derselben sich mit einer Reduction des Metalls darin, nicht zusammen reimen lassen.

5) Nach unserer Ansicht bleiben die Wasserstoffsäuren und das Ammon unverändert, wenn sie sich zu Ammonsalzen verbinden, so wie diese selbst, sie mögen nun von Wasser aufgelöst oder daraus in festem Zustande ausgeschieden werden, und in dieser Hinsicht sind die Ammonsalze der Wasserstoffsäuren den Salzen der Sauerstoffsäuren überhaupt ähnlich. Dagegen ist Berzelius veranlasst, um seinen Grundsätzen nicht zu widersprechen, in Betreff der Ammonsalze mit Wasserstoffsäuren, einer, wie es scheint, etwas gesuchten Meinung zu huldigen, die sich auf die Erzeugung von Mercurhydroidammon gründet, welches nach ihm, wegen seines metallischen Ansehens, eine Legirung von Mercur mit Ammonium sein soll, als ein hypothetisch angenommenes, nicht für sich darstellbares Metall, gebildet aus einem Grundtheile (Atom) Ammon mit zwei Grundtheilen hinzugekommenen Wasserstoffs, also gleich $H_8 N_2$. Bringt man nämlich nach Berzelius gleiche Maasse von den Gasen des Ammons und der Hydrochlorsäure zusammen, oder neutralisirt man beide im wässerigen Zustande, so entsteht nach ihm Ammoniumchlorid, indem der Wasserstoff der Säure sich mit dem Ammon zu Ammonium verbindet. Um nun auch in Hinsicht der Sauerstoffsalze consequent zu sein, lässt Berzelius die mit Ammon, welche alle ein Grundtheil Wasser in ihre Mischung aufnehmen, aus Ammoniumoxyd $OH_8 N_2$ und einer Sauerstoffsäure bestehen. *)

6) Dass das Hydrophosphoridgas dem Ammon in seiner Zusammensetzung entspricht, und sich wie dieses mit manchen Wasserstoffsäuren, Haloidsäuren und Haloidsalzen verbindet, widerstreitet, wie auch H. Rose (in Poggendorff's Annalen B. XXIV. S. 340.) erinnert, der Meinung von Berzelius in Betreff der Ammonsalze. Wenn man aber dieser nicht beipflichtet, sondern mit uns sowohl das feste, als in Wasser gelöste Ammonhydrochlorat, als eine Verbindung von Ammon mit Hydrochlorsäure annimmt, giebt man überhaupt die Verbindungen von Wasserstoffsäuren mit Basen und also auch mit Alkalien zu.

*) Ich versichere ein für alle Mal, dass nur Liebe zur Wissenschaft es mich wagen lässt, Ansichten zu äussern, welche von denen des hochverehrten Chemikers Berzelius verschieden sind.

7) Was die Verbindungen der Alkaloide (Pflanzenbasen) mit den Säuren zu Salzen anbelangt, so entsprechen nach unserer einfachen Ansicht, die mit den Sauerstoffsäuren sowohl als mit den Wasserstoffsäuren den Ammonsalzen auch in sofern, dass von dem Stickstoffgehalte der Alkaloide die Menge der Säure abhängt, welche sie neutralisirt. Berzelius (Lehrbuch d. Chemie a. Aufl. B. III. S. 243.) stellt seiner Ansicht gemäss zwei Hypothesen auf, über die Verbindungen der Pflanzenbasen mit Wasserstoffsäuren, nämlich: a) entweder geschieht dabei ein Gleiches als bei der Verwandlung des Ammons in Ammonium, indem der Wasserstoff der Säure an das Alkaloid tritt, um ein Metall zu bilden; b) oder der Wasserstoff der Säure reducirt die vegetabilische Base dadurch zu Metall, dass er ihr Sauerstoff entzieht, um Wasser zu bilden. In beiden Fällen vereinigt sich der reducirte metallische Körper mit dem Salzbilder der Säure zu einem Haloidsalze, ohne oder mit Wassergehalt. Z. B. wenn sich trocknes Morphin $O_6 N_2 H_{36} C_{34}$ mit Hydrochlorsäure $H_2 C_2$ verbindet, entsteht entweder trocknes Morphiumchlorid $O_6 N_2 H_{38} C_{34} + Cl_2$, oder wasserhaltiges $O_5 N_2 H_{36} C_{34} + Cl_2 + OH_2$. — Dagegen lässt sich jedoch einwenden: a) dass keine Erfahrung für das Dasein solcher Pflanzenmetalle spricht; b) dass, weil der Sauerstoffgehalt der Alkaloide nicht wie in den unorganischen Basen dem Wasserstoffe der Säure entspricht, ersterer überschüssig in der Base bleiben, oder nicht hinreichen würde, der Säure allen Wasserstoff zu entziehen, wodurch neutrale Haloidsalze mit Sauerstoff in der Base, oder Wasserstoff in der Säure entstehen müssten, was den Begriffen von diesen Salzen entgegen ist; c) dass unsere einfache der Erfahrung angemessene Ansicht wohl Vorzüge vor einer gesuchteren und unbestimmten haben müsse.

Zweiter Abschnitt. Besondere Erfahrungen, die für meine Ansicht und die Existenz der neutralen Salze mit Wasserstoffsäuren sprechen.

1) Leitet man in Kaliwasser Chlorgas, so wird nach Berzelius (Lehrbuch d. Chemie n. Aufl. B. II. S. 73.) ein Theil des Kalis reducirt, dessen Sauerstoff sich mit Chlor zu Chlorigsäure verbindet, indem sich Kaliumchlorid und Kalichlorit (chlo-

rigsaures Kali) bilden; fährt das Zuströmen des Chlorgases fort, so wird das letztere Salz in Kalichlorat verwandelt, was nicht wohl anders geschehen kann, als durch Zersetzung des Wassers mittelst Chlor bei Bildung von Hydrochlorsäure, obschon sich Berzelius hierüber nicht ausspricht. Dass nämlich die Bildung von Chlorsäure schon Statt finden soll, wenn noch freies Kali vorhanden, ist nicht bewiesen und auch nicht wahrscheinlich, weil es der früheren Wirkung des Chlors auf Kali wiedersprechen würde. Wenn aber, nachdem die Absorption bis zu $^3/_5$ fortgeschritten, Wasser von Chlor zersetzt wird, so ist zu vermuthen, dass solches auch anfangs geschieht und also keine Reduction des Kalis erfolgt, welche schon wegen der grossen Anziehung des Kaliums zum Sauerstoffe und der geringen des Chlors zu solchen, um Chlorigsäure zu bilden, nicht wahrscheinlich ist.

2) Da das Tellur sich mit dem Wasserstoffe zu einer Säure verbindet, so wendet Berzelius seine Theorie der Haloidsalze auch auf diese an, obschon das Tellur zu den Metallen, und nicht zu den Salzbildern gehört. Schmilzt man nämlich Tellur oder Tellurigsäure mit Kalicarbonat und Kohlenpulver, und löst die Masse in Wasser bei abgehaltenem Luftzutritte, so soll sich nach Berzelius (Poggendorff's Annalen B. XXXII. S. 2.) Kaliumtellurid als solches darin lösen, aus welchem nachher an der Luft sich Tellur abscheidet, während das Kalium oxydirt wird. Da indessen Kalium schon für sich das Wasser zersetzt, und von ihm schneller als von der Luft oxydirt wird, so müsste es mit Tellur verbunden, wegen dessen Verwandtschaft zum Wasserstoffe, noch viel leichter vom Wasser zersetzt werden. Daher halte ich es für wahrscheinlicher, dass beim Auflösen des Kaliumtellurs in Wasser, dieses zersetzt werde, und sich Kalihydrotellurat bilde, welches wegen der geringen Anziehung der Elemente in der Säure, und der Säure zum Kali, an der Luft so zersetzt wird, dass sich unter Wasserbildung Tellur ausscheidet und Kali frei wird.

3) Löst man Metalloide in wässeriger Hydrochlorsäure auf, so ist eben so als bei Anwendung gewisser Sauerstoffsäuren, die Wirkung und Entbindung von Wasserstoffgas viel lebhafter als mit blossem Wasser, welches oft gar keine äussert. Die Ursache davon ist die Anziehung des Metalloids zum Sauer-

stoffe des Wassers, der gebildeten Salzbase zur Hydrochlorsäure, und des Hydrochlorats zum Wasser. Nach Berzelius lässt sich jene stärkere Wirkung nicht wohl erklären, denn nach ihm verhindert die Gegenwart der Hydrochlorsäure die Zersetzung des Wassers, das Chlor verbindet sich mit dem Metalloide, und der Wasserstoff der Säure entweicht als Gas; es wirkt also hier nur die Anziehung des Chlors zum Metalloide, und des erzeugten Chlorids zum Wasser, und beide haben noch die Anziehung zwischen den Bestandtheilen der Säure zu überwinden.

4) Wird Eisen in wässeriger Hydrochlorsäure aufgelöst, so oxydirt es sich auf Kosten des Wassers, wie wir mit vielen andern Chemikern annehmen, und es entsteht unter Entwickelung von Wasserstoffgas Eisenoxydulhydrochlorat. Obschon die Hydrochlorsäure, wie die meisten Sauerstoffsäuren, das Eisen und nur die Metalle leicht auflöst, welche unter gewissen Umständen für sich das Wasser zerlegen, und das Chlor eine starke Verwandtschaft zum Wasserstoffe hat, so soll nach Berzelius Annahme hierbei doch keine Zerlegung des Wassers Statt finden, sondern das Eisen die Hydrochlorsäure zersetzen, um sich lösendes Eisenchlorür zu bilden. Zum Beweise dieser Annahme kann die Erfahrung nicht gelten, dass Hydrochlorsäuregas über glühendes Eisen geleitet, Eisenchlorür und entweichendes Wasserstoffgas giebt, denn ihr stehen folgende Thatsachen entgegen, welche ausser Zweifel setzen, dass, in der Hitze wenigstens, der Sauerstoff allein oder im Wasser mit Wasserstoff verbunden, zum Eisen mehr Anziehung habe als das Chlor. Eisenchlorür im Sauerstoffgas geglüht, giebt Eisenoxyd und Chlorgas; Wasserdunst über glühendes Eisenchlorür getrieben, bildet Wasserstoffgas, Hydrochlorsäuregas und Eisenoxyduloxyd. Uebrigens, da Kalium mit Wasser zusammengebracht, Kali, und ersteres oder Eisen mit wässeriger Schwefelsäure, Kalisulfat oder Eisenoxydulsulfat giebt, in allen drei Fällen unter Entbindung von Wasserstoffgas, so ist es auch nicht wahrscheinlich, dass, wenn Kalium oder Eisen mit wässeriger Hydrochlorsäure zusammenkommt, und sich ebenfalls Wasserstoffgas entwickelt, die Säure und nicht das Wasser zerlegt werde.

5) Vermischt man Siliciumchlorid *) mit wenig Wasser, so entwickelt sich wegen Wasserzersetzung Hydrochlorgas und der grösste Theil der gebildeten Kieselerde scheidet sich aus. Wird Wasser mit Siliciumfluoridgas $F_6 Si$ gesättigt, so zersetzt sich dagegen nach Berzelius nur $\frac{1}{3}$ des Fluorids durch Zerlegung des Wassers, in sich absetzende Kieselerde und Hydrofluorsäure, welche sich mit dem unzersetzten Fluorid verbindet. Der Analogie wegen und weil das Fluor noch grössere Anziehung zum Wasserstoffe hat, als das Chlor, scheint es mir wahrscheinlicher, dass das Siliciumfluorid, wie das entsprechende Chlorid, bei seinem Zusammenkommen mit Wasser ganz zersetzt wird, und ersteres dadurch sich in saures Kieselerdehydrofluat $H_9 F_9 + O_3 Si$ verwandelt.

6) Löst man Kaliumchlorid in Wasser auf, so wirkt nach unserer Ansicht *für* die Zersetzung des letzteren und die Bildung von Kalihydrochlorat: a) die Anziehung des Kaliums zum Sauerstoffe; b) des Chlors zum Wasserstoffe des Wassers, des Kalis zur Hydrochlorsäure; und c) des Wassers zum Kalihydrochlorat; *dagegen* wirkt: a) die Anziehung des Kaliums zum Chlor, b) des Sauerstoffs zum Wasserstoff, und c) die Cohäsion oder Anziehung der gleichartigen Theile des Haloidsalzes. Da die Summen der Anziehungen in beiden Fällen von einander nur wenig verschieden sind, so geschieht die Auflösung des Salzes in Wasser so ruhig wie die eines Basensalzes, und die Anziehung des Wassers zur Luft, bestimmt durch die Temperatur, den Druck der Luft und der oberen Flüssigkeit auf die untere nach Verhältniss ihrer Höhe, reicht schon hin, um beim Verdunsten das Salz wieder unter Wasserbildung in fester

*) Man erlaube mir die Verbindungen des Siliciums mit den Salzbildern zu den Haloidsalzen zu rechnen, und ersteres zu den metallischen Substanzen, weil: a) es dem allgemein zu ihnen gezählten Zirkonium ähnlich ist; b) sein Oxyd aus Gründen von uns zu den Basen gerechnet wird; und c) das Siliciumsulfurid sich den Metalloidsulfuriden analog verhält. Die Kieselerde scheint aber zu den Basen zu gehören, weil a) ihre Lösung in Wasser durch Auflösen von Siliciumsulfurid in solchem erhalten, nicht sauer reagirt; b) sie die Eigenschaft sich mit metallischen Oxyden nach bestimmten Verhältnissen zu verbinden, auch mit anderen Basen gemein hat; c) der Kieselerdekalk $O_3 Si + 3\ OCa$ durch Schmelzen bereitet, bald von selbst an der Luft in Kieselerde und Hydratkalk zerfällt, also jene diesen nicht neutralisirt hatte.

Form als Haloidsalz auszuscheiden. Berzelius nimmt beim Auflösen des Kaliumchlorids und aller Haloidsalze eine einfache Lösung an, wobei beide Körper nicht verändert werden. Neutralisirt man aber Kaliwasser mit Hydrochlorsäure, so erzeugt sich nach ihm unter Wasserbildung sich lösendes Kaliumchlorid, wegen Anziehung des Sauerstoffs der Base zum Wasserstoffe der Säure, des Kaliums zum Chlor und des Kaliumchlorids zum Wasser; nach unserer Meinung aber bildet sich hierbei Kalihydrochlorat, wegen Anziehung des Kalis zur Säure und des erzeugten Salzes zum Wasser. Dass Kalium und Chlor unter gewissen Umständen schon für sich allein vermögend sind das Wasser zu zersetzen, um Kali oder Hydrochlorsäure zu bilden, scheint für unsere Ansicht über den Erfolg beim Auflösen des Kaliumchlorids in Wasser, und beim Neutralisiren des Kalis durch Hydrochlorsäure ein geltender Beweis zu sein.

7) Setzt man zu einer Auflösung des Natriumchlorids in Wasser (Natronhydrochlorat) Kaliwasser, so verbindet sich bis zu einem gewissen Grade nach unserer Ansicht die Hydrochlorsäure mit dem Kali und das Natron wird frei. Nach Berzelius hingegen giebt das Kali seinen Sauerstoff an das Natrium ab und das reducirte Kalium verbindet sich mit dem Chlor. Mir kommt diese Erklärungsart weniger wahrscheinlich vor, da die Verwandtschaftsgrade des Kaliums und Natriums überhaupt wenig verschieden sind, daher das Natriumchlorid vom Kalium nur in der Glühehitze zerlegt wird, und das Kalium zum Sauerstoff mehr Anziehung besitzt als das Natrium, also hiernach kein Grund zur chemischen Zersetzung des Natriumchlorids vorhanden wäre.

8) Die Absorption des Sauerstoffs von den neutralen Hydrochloraten des Zinnoxyds oder Eisenoxyduls unter Abscheidung von Zinnsäure oder eines basischen Eisenchlorids, geschieht nach Berzelius dadurch, dass sich ein Theil des Metalles beider Chlorüre oxydirt, wegen ihrer Neigung Chloride also höhere Chlorverbindungen zu bilden. Indessen ist nicht einzusehen, warum aus dem Metalle hier nicht erst Zinnoxyd oder Eisenoxydul, sondern gleich Zinnsäure oder Eisenoxyd entsteht, da der Sauerstoff doch allmählig zutritt. Die Annahme von Hydrochloraten, hier als Verbindungen des Zinnoxyds oder Eisenoxyduls mit Hydrochlorsäure, erklärt diese Erscheinung.

Da übrigens auch die Verwandtschaft des Zinnoxydhydrochlorats oder Eisenoxydulhydrochlorats, oder nach Berzelius des in Wasser gelösten Zinnchlorürs oder Eisenchlorürs, zum Sauerstoffe eben so gross ist, als die der Salze des Zinnoxyds oder Eisenoxyduls mit Sauerstoffsäuren, so möge es vergönnt sein, auch diese Erfahrungen für einen Beweis anzusehen, dass die in Wasser aufgelösten Haloidsalze Basensalze mit Wasserstoffsäuren seien.

9) Reine Kohle fällt aus dem wässerigen reinen oder mit Ammoniakwasser vermischten Silberoxydnitrat eben so wohl metallisches Silber, als aus der Auflösung des Silberchlorids in Ammonwasser (Ammon-Silberoxydhydrochlorat) wie es uns scheint in jedem Falle, weil die Kohle sich mit dem Sauerstoffe des Silberoxyds verbindet, wobei Salpetersäure frei wird, und Ammonnitrat oder Ammonhydrochlorat sich bilden. Nach Berzelius, welcher in der Auflösung des Silberchlorids durch Ammonwasser ersteres unverändert annimmt, muss hier bei dessen Anwendung eine grössere Anziehung des Chlors zum Carbon als zum Silber wirksam sein, die aber wohl nicht Statt finden kann, am wenigsten bei Gegenwart von Ammon. Vgl. Berzelius Jahresbericht B. XI. S. 59.

10) Löst man in wässeriger Hydrochlorsäure Kalkcarbonat auf, so verbindet sich nach unserer Annahme die Säure mit dem Kalke zu Kalkhydrochlorat, und die Kohlensäure entweicht als Gas, wegen geringerer Anziehung zum Kalke. Nach Berzelius erfolgt hier die Zersetzung des Carbonats und Bildung des Calciumchlorids wegen Anziehung des Calciums zum Chlor der Säure, seines Sauerstoffs zum Wasserstoffe der letzteren, und des Calciumchlorids als solches zum Wasser, welche Anziehungen überwiegen sollen die des Sauerstoffs zum Calcium, des Wasserstoffs zum Chlor, des Kalks zur Kohlensäure und die Cohäsion des Kalkcarbonats.

11) Wenn man die Lösungen des Kupferoxydsulfats und Natronhydrochlorats in Wasser mit einander vermischt, so wird die blaue Farbe des ersteren Salzes in eine grüne verwandelt, nach unserer Meinung wegen doppelter Wahlzersetzung beider Salze. Nach Berzelius erfolgt hier in gewissem Grade ein Austausch der Bestandtheile beider Salze, indem das Natrium des gelösten Natriumchlorids durch den Sauerstoff des sich re-

ducirenden Kupferoxyds zu Natron wird; es bleibt aber hierbei unerklärt, wie die Zersetzung beider Salze erfolgen könne, da das Chlor zum Natrium eine viel grössere Anziehung hat als zum Kupfer, da Natriumchlorid und Kupferoxyd einander nicht zersetzen, und die Schwefelsäure durch ihre Verbindung mit Kupferoxyd gehindert ist, auf Natriumchlorid als solches zu wirken. Da nun überdiess ohne Zweifel Hydratschwefelsäure das Natriumchlorid unter Wasserzerlegung zersetzt, indem Natronsulfat entsteht und Hydrochlorsäuregas entweicht, da dasselbe auch nach Berzelius Meinung geschieht, wenn man zur Auflösung des Natriumchlorids in Wasser Schwefelsäure setzt, so ist wohl unsere Annahme natürlich, dass schon bei der Auflösung des Natriumchlorids in Wasser dieses zerlegt werde und Natronhydrochlorat sich erzeuge; dass bei dem Zusatze von Schwefelsäure dieses Hydrochlorat durch einfache Wahlzersetzung zerlegt werde; bei dem Zusatze von gelöstem Kupferoxydsulfate die Zerlegung des Natronhydrochlorats durch doppelte Wahlzersetzung erfolge, wodurch Natronsulfat und Kupferoxydhydrochlorat gebildet werden; und endlich dass bei der Auflösung des Natriumchlorids in einer wässerigen Lösung von Kupferoxydsulfat, jenes erst durch Wasserzerlegung in Natronhydrochlorat verwandelt, und dann durch doppelte Wahlzersetzung zerlegt werde.

12) Dem vorhergehenden ähnlich ist der Fall bei der Zersetzung des Kaliumchlorids durch Natronsulfat, wenn beide Salze in Wasser gelöst sind, wobei Berzelius, statt einer doppelten Wahlzersetzung zwischen den Säuren und Basen, eine schwer zu begreifende Reduction des Kaliums durch das Natron des Sulfats, und noch dazu in Wasser annimmt, obschon das Chlor dem Kalium verwandter ist als dem Natrium, Kaliumchlorid und Natron sich nicht zersetzen, und die Schwefelsäure wegen ihrer Verbindung mit Natron nicht vermögend ist, durch Kaliumchlorid als solches Wirkung zu äussern, und die Entstehung des Kalis zu veranlassen.

2) *Fortgesetzte Beiträge zur näheren Kenntniss der Quellwässer des sächsischen Erzgebirges, so wie der atmosphärischen Wässer* *),

von

W. A. Lampadius.

2) Untersuchung des Grundwassers von der Grube Alte Hoffnung, Erbstolln zu Schönborn, unweit Frankenberg.

Die Veranlassung zu der Prüfung dieses Wassers gab mir Herr v. Weissenbach, Bergmeister des Freiberger Bergreviers. Es fanden sich bei dem Abteufen in oben genannter Grube, über dem sich sammelnden Grubenwasser, die Wetter von so schlechter Beschaffenheit ein, dass die Lichter schwach brannten, und den Bergleuten das Athmen beschwerlich fiel. Dieserhalb wünschte man den Gehalt des sich ansammlenden Quellwassers, vorzüglich ob dasselbe die Veranlassung des Verderbens der Wetter gebe, kennen zu lernen, und mir war die deshalb vorzunehmende Untersuchung, als Beitrag zur näheren Kenntniss der Quellwässer unseres Gebirges, willkommen.

Da es, um der Bildung der Bestandtheile der Quellwässer näher auf die Spur zu kommen, nöthig ist, mehrere Data über die Natur der Gebirge, in welchen sie sich ausbilden, zu sammeln, so erbat ich mir die Mittheilung solcher Data für die in Rede stehende Untersuchung, und erhielt deshalb die nachfolgende Notiz durch Herrn Bergamtsassessor Freihrn. v. Beust.

„Die Grube Alte Hoffnung bauet in einem Gebirgsvorsprunge auf dem rechten Gehänge des Zschopauthales, ganz nahe bei dem Zschopauflusse. Das Gebirge besteht aus einem glimmerschieferähnlichen Thonschiefer, welcher durch Weissstein begrenzt wird. In kurzer Entfernung im Liegenden des Hauptgangzuges, und ziemlich parallel mit demselben, zieht sich ein Streifen von Grünsteinschiefer hin. Die untersuchten Wässer waren in einem, unter dem Goldbachstollen bei besagter Grube niedergehenden Abteufen geschöpft, welcher auf einem zur Zeit unbenannten Gange niedergebracht ist, dessen Streichen ungefähr Stunde 10,2 bei 60 bis 65° nordöstlichen Fallen angenommen werden kann. Der Gang ist stellenweise bis zu

*) Man vergl. die in diesem Journ. B. I. H. 2. S. 100 bis 111 und B. II. H. 5. S. 281 bis 299 gegebenen Mittheilungen.

½ Lachter mächtig und dabei von sehr bröcklicher und lettiger Beschaffenheit. Aus diesem Grunde sowohl, als wegen des von den Vorfahren hier verführten Baues kann man die Bestandtheile des Ganges, wie solche da, wo er frisch und compact ist, wahrscheinlich vorkommen, nicht deutlich wahrnehmen; indessen lässt sich aus der Analogie mit dem Gangverhalten in benachbarten Grubenbauen mit voller Zuversicht schliessen, dass der Gang in dem Abteufen bei mehrerer Teufe aus Schwerspath, Flussspath, Quarz mit Strahlkies, Bleiglanz, Fahlerz und angeflogenem Rothgiltigerz bestehen werde.

Das Abteufen wurde in zwei verschiedenen Perioden des Jahres 1835 im Ganzen 2 Fahrten = 24 Ellen tief abgewältigt, ohne damit das Tiefste der Vorfahren erreichen zu können. Dabei betrug der Zufluss der Wässer von 10° Temperatur ungefähr 1½ Cub. Fuss per Minute. Wie schon oben gesagt war die ungewöhnlich schlechte Beschaffenheit der Wetter, in denen man kaum eine Oellampe brennend zu erhalten vermochte, bemerkenswerth."

a) Aeusseres Verhalten des Wassers von Alte Hoffnung.

Das in einer versiegelten Glasflasche mir übersendete Wasser war *farblos* und völlig *durchsichtig*. Am Boden der Flasche befand sich eine höchst geringe Menge einer *schwärzlichen Masse* in leichten Flocken*). Der Geruch des Wassers war etwas *dumpfig*, verlor sich aber bald nach dem Oeffnen der Flasche, der Geschmack ziemlich *frisch*, sehr schwach säuerlich.

b) Prüfung des Wassers auf Schwefelhydrogen.

Quecksilber, Blattsilber und Wismuthweiss mit dem Wasser in längere Berührung gebracht, blieben glänzend und ungeschwärzt. Salpetersaure Silberauflösung gab einen reinweissen

*) Nachdem diese aus einer grössern Menge Wassers gesammelten Flocken auf einem Filter abgetrocknet und vor dem Löthrohre geprüft wurden, zeigte sich die bröckliche Masse etwas brennbar, ohne Schwefelgeruch und hinterliess einen durch Eisenoxyd gerötheten Rückstand. Die geringe Quantität dieses Sediments liess keine genauere Prüfung zu; indessen ist es wahrscheinlich, dass derselbe aus verwesenden Holztheilchen der ältern Grubenbaue in Verbindung mit den kohlensauren Erden und Eisenoxyd aus der Kohlensäure des Wassers niedergefallen, bestand.

Niederschlag, der sich erst durch das Licht schwärzte. Das Wasser enthielt mithin *kein Schwefelhydrogen.*

c) Gasgehalt des Wassers.

Durch die Auskochung in dem früher beschriebenen Apparate gaben 50 C. Zoll des Wassers 3,2 C. Zoll Gas, welche durch die angegebene Behandlung mit Barytwasser und durch das Phosphoreudiometer zerlegt wurden in:

1,1 C. Z. Kohlensaures Gas
0,3 - Sauerstoffgas
1,8 - Stickgas.

Es enthielten mithin 100 C. Z. (Par) gemessen bei 10° R. + Temperatur und 26,11,7 Barometerstande:

Kohlens. Gas 2,2 C. Z.
Sauerstoffgas 0,6 -
Stickgas . 3,6 -

Aus dieser Untersuchung ergiebt sich, dass das Althoffnunger Wasser *mehr kohlensaures Gas* als unsre gewöhnlichen Quellwässer enthalte, und dass dessen eingeschlossenes Atmosphärgas *reicher an Stickgas* als das der Atmosphäre sei. Es nähert sich daher in seinem Verhalten den Säuerlingen.

d) Verhalten des Wassers gegen Reagentien.

A. Des ungekochten.

1) Es *röthete* ziemlich stark die *Lackmustinctur* und den *Blaukohlaufguss*;

2) liess den *Curcumaaufguss unverändert;*

3) *trübte stark* das *Barytwasser.* Ein Theil des Niederschlages wurde durch *Salpetersäure* mit schwachem Aufbrausen wieder *aufgelöst;*

4) ähnlich verhielt sich das Wasser gegen *Kalkwasser;*

5) *salpetersaures Silberoxyd* gab eine *starke weisse* Trübung und der sich setzende Niederschlag wurde durch das Tageslicht schwärzlich gefärbt.

NB. Da das Wasser bei dieser Behandlung keine braunrothe Farbe (welche schwächer oder stärker bei ähnlicher Behandlung der atmosphärischen Wässer wahrgenommen wird)*) zeigte, so war nichts von dem Bestandtheile, welchen man Pyrrhin genannt hat, in demselben anzunehmen;

*) s. weiter unten.

6) *salpetersaure Barytauflösung* gab eine *mässig starke Trübung;*

7) *essigsaures Bleioxyd* eine *reichliche weisse;*

8) mit *Alkohol* gemischt, blieb das Wasser *klar;*

9) *kohlensaure Alkalien* erregten zuerst nach längerem Stehen eine sehr *schwache Trübung;*

10) eine noch *schwächere* das *Aetzammoniak.*

Die sich von 8 und 9 setzenden Präcipitate waren blassgelblichweiss.

11) *Kohlensaures Ammoniak* liess das Wasser bei dem ersten Zugiessen klar; aber nach einer Minute zeigte sich *schwache Trübung.*

12) *Eisenblausaures Kali* gab mit dem Wasser eine kaum sichtbar weissliche Trübung. Nach dem Stehen von 12 Stunden erschien das so versetzte Wasser *blassbläulicht.*

B. Verhalten des gekochten Wassers.

1) Es war kaum merklich *trübe* geworden, und zeigte nach der Trennung vom Sediment durch die Filtration folgendes, gegen das frische Wasser verglichen, abweichende Verhalten:

2) es röthete *nicht mehr* die *Lackmustinctur;*

3) *Baryt* und *Kalkwasser* brachten *schwächere Trübungen,* letzteres eine kaum merkliche hervor;

4) *eisenblausaures Kali* reagirte *nicht mehr;*

5) *Aetzammoniak* gab *keinen* Niederschlag mehr;

6) der *Blaukohlaufguss* wurde *grün;* das Curcumapapier aber *bräunte* sich zuerst, als das gekochte Wasser bis auf $^1/_{10}$ eingedampft war;

7) die übrigen Reagentien gaben noch Trübungen gleich den im frischen Wasser sich bildenden.

Aus vorstehenden qualitativen Untersuchungen ergiebt es sich, dass das Althoffnunger Wasser reicher an mineralischen Bestandtheilen als unsre gewöhnlichen Quellwässer, und als ein sehr schwacher Säuerling zu betrachten ist. Ausser den 2,2 Maassprocent kohlensaurem Gase, enthält es zum Theil in diesem aufgelöst etwas kohlensauren Kalk und Talk so wie eine Spur von Eisenoxydul. Ein geringer Antheil von kohlensauren Alkalien (Kali oder Natron oder beide zugleich?) liess sich

in demselben, eben so wie schwefelsaure Basen vermuthen, welcher Gehalt sich auch durch die quantitative Untersuchung bestätigte.

Allem diesem zu Folge gehört dieses Wasser (vorzüglich auch seines reichern Stickstoffgehaltes wegen) unter die Classe der basischen oder elektropositiven (s. d. Journ. B. II. S. 281).

e) Quantitative Bestimmung der festen Bestandtheile des Wassers.

Es wurden 20 Pfund des frisch geschöpften Wassers, welches ich klar und ohne Bodensatz erhielt, auf die B. II. S. 289 angezeigte Weise eingedampft und der erhaltene wasserfreie, salzig-erdige Rückstand, wie angegeben, analytisch behandelt. Von letzterm erhielt ich 38,46 Gran. Er wurde durch Wasser zerlegt in

0,60 im Wasser unlösliche und in
28,86 — — lösliche Bestandtheile.

Die im Wasser unlösliche, völlig abgetrocknete erdige Masse gab:

Kohlensauren Kalk . .	5,41 Gran
Kohlensauren Talk . .	2,21 -
Eisenoxyd	1,70 -
	8,32
	0,28 Verlust.

Da das Eisen in der Kohlensäure des Wassers nur als Oxydul aufgelöst enthalten sein konnte, so sind zu berechnen Eisenoxydul 1,56 Gr. Die im Wasser löslichen Salze gaben bei der analytischen Behandlung:

Schwefelsaures Natron*) . .	12,02 Gran
Basisch Kohlensaures Natron	9,45 -
Hydrochlorsaures Natron .	7,04 -
	28,51
	0,35 Verlust.

Diesem nach ist auf 1 Pfund (Leipz. G.) des Althoffnunger Wassers zu berechnen:

Kohlensaurer Kalk . .	0,27 Gran
Kohlensaurer Talk . .	0,11 -
Eisenoxydul	0,07 -
Schwefelsaures Natron .	0,60 -
Bas. kohlens. Natron .	0,47 -
Hydrochlors. Natron . .	0,35 -
	1,87 Gran.

*) Von Kalisalzen liess sich in den löslichen Salzen keins, auch kein kohlensaures Lithion in den unlöslichen finden.

Wenn es nun vermöge vorstehender Analyse wahrscheinlich ist, dass das in Rede stehende Wasser bei seinem Entquellen und bei der Bewegung durch Förderung kohlensaures Gas entwickelt, und dadurch die Grubenwetter verdickt, so wäre — wie ich vorgeschlagen habe — diesem Uebel dadurch abzuhelfen, dass man von Zeit zu Zeit kleine Portionen von Aetzkalk in das quellende Wasser einstreute.

3) *Untersuchung des (sogenannten) Heilbrunnens bei Grumbach, unweit Annaberg.*

Zu der chemischen Prüfung dieses Quellwassers veranlasste mich eine hohe Oberbergamtsverordnung vom 5. Sept. 1835. Vermöge derselben sollte ich mit Zuziehung des Herrn Dr. Kolbe, hiesigen Bergphysicus, durch meine Untersuchung entscheiden, ob das Grumbacher Wasser den Namen Heilbrunn, welcher ihm im 16ten Jahrhundert beigelegt wurde, und an dessen Heilkraft noch zum Theil geglaubt wird, wirklich verdiene.

Als Beleg für den Ruf, in welchem dieses Quellwasser in ältern Zeiten stand, dient eine Stelle im 16. Bande des Lexicons von Sachsen von Schuhmann, S. 593. Es wird daselbst angeführt, dass dieser in der Mitte des 16. Jahrhunderts entdeckte Quell den Entdecker Dr. Nestler von seinen Beschwerden geheilt habe, dass das Wasser nach Böhmen verfahren und daselbst erwärmt zum Baden gebraucht worden sei, dass Blinde und Lahme durch dasselbe geheilt worden wären und dass man selbst an der Quelle Gottesdienst gehalten habe, u. s. w. Also ein wahres Wunderwasser, wie dergleichen auch wohl noch in neuern Zeiten ausgerufen, aber auch bald wieder vergessen worden sind. Zum verminderten Rufe des Grumbacher Wassers soll vorzüglich eine bereits 1646 von Dr. Hegewald in Annaberg vorgenommene Untersuchung beigetragen haben.

Folgendes sind nun die Nachrichten, welche mir über das Vorkommen des Heilbrunnens, so wie über die geognostischen Verhältnisse seiner Umgebungen durch das königl. Bergamt in Annaberg, so wie durch Herrn Prof. Naumann zu Theil worden sind. Er entspringt $\frac{3}{8}$ Stunde von Grumbach gegen Mittag - Abend, etwas rechts von dem nach Jöhstadt führenden Wege auf einer Wiese am Waldrande auf des

Begüterten Frank's Grund und Boden, und das dem Quell entströmende Wasser beträgt seiner Menge nach etwa eine zweiböhrige Röhre. Es quillt völlig klar und setzt auch keinen Brunnenocher ab. Die Temperatur desselben ist nicht geprüft worden, ist aber ziemlich niedrig (wahrscheinlich die gewöhnliche Temperatur von 8 bis 9° R. der nicht tief aufsteigenden Quellwasser). Das Dorf Grumbach liegt 1 geogr. Meile südöstlich von Annaberg auf der Höhe des linken Gehänges des Presnitzthales. Das Gebirge besteht dort und in der ganzen Gegend aus *Gneis*, dessen Schichten im Presnitzthale in W. S. W. einfallen. Plutonische Bildungen, sagt Herr Prof. Naumann, kommen in der Nähe von Grumbach nicht vor. Das Kalklager von Schmalzgrube liegt etwa ¾ St. in S. O. auf dem rechten Gehänge des Presnitzthales. Nach vorstehenden einleitenden Bemerkungen folgt nun die in Beisein meines verehrten Freundes, Herrn Dr. Kolbe, sorgfältig unternommene Prüfung des Grumbacher Wassers selbst.

a) Äusseres Verhalten des Wassers.

Der Geschmack desselben war *rein* und *frisch*, weder salzig noch schwefelicht. Es erwies sich völlig geruchlos und blieb bei dem Ausgiessen aus den wohl verpichten irdenen Flaschen *völlig klar* ohne Flocken oder Sediment.

b) Qualitative Prüfung des frischen Wassers mit mehreren Reagentien.

1) Reagentien, welche einige Reaction in dem frisch ausgegossenen Wasser hervorbrachten, waren:

Die Lackmustinctur. Sie behielt bei dem Hinzugiessen einer geringen Menge derselben anfänglich ihre blaue Farbe. Nach einigen Minuten wurde das Gemenge schwach geröthet. Als noch etwas mehr von der Tinctur hinzugegossen wurde, blieb deren Farbe auch nach mehreren Stunden unverändert.

Die Lösung des *salpetersauren Silberoxyds* erregte eine *sehr geringe weisse Trübung*, und als sich nach längerem Stehen ein geringes Sediment gebildet hatte, erschien dasselbe durch das Tageslicht *schwärzlich**). Die Lösung des *basisch*

*) Wenn nun die atmosphärischen Wässer, welche die Quellen nähren, Pyrrhin enthalten, so wird ihnen dieses durch die Filtration über Gestein entnommen.

kohlensauren Kalis liess das Wasser in den ersten Stunden *völlig klar*, und es erschien zuerst nach 24stündigem Stehen eine *höchst unbedeutende Menge* eines *weissen Präcipitats*. Die Lösung des *neutralen essigsauren Bleioxyds* erregte in grösserer Menge dem Wasser hinzugefügt, eine *weisse Trübung*. Der Niederschlag (kohlensaures Bleioxyd) löste sich in hinzugegossener Salpetersäure wieder auf.

2) Reagentien, welche das Wasser *ganz unverändert* liessen, waren:

Curcumapapier, *Baryt*- und *Kalkwasser*, *salpetersaurer Baryt*, *kleesaures Ammoniak*, *eisenblausaures Kali*, *Gallusaufguss* und *Aetzammoniak*.

c) Qualitative Prüfung des durch Eindampfung concentrirten Wassers.

Diese Eindampfung war nöthig um zu erfahren, ob das Wasser etwa einige in der geringen Menge angezeigter Kohlensäure aufgelöste basische Bestandtheile enthalte, und ob überhaupt nach dessen Concentration sich noch Bestandtheile auffinden liessen, die in einem höchst verdünnten Zustande des frischen Wassers nicht erkennbar waren.

Es wurden daher 4 Pfund des Wassers zuerst in einer porcelänen Abdampfschale im Sandbade bis auf etwa 1 Pfund und sodann in einer kleinern bis auf 4 Unzen, und zwar beim letztern Versuch durch gelindes Sieden, eingedampft.

Das Wasser *blieb* bei dieser Operation *völlig klar*. Es *röthete* nun den *Lackmusaufguss nicht mehr; bräunte* aber auch das *Curcumapapier nicht*. Die Lösung des *salpetersauren Silberoxyds* brachte nun einen etwas stärkern *im Lichte sich schwärzenden Niederschlag* hervor.

Von den übrigen Reagentien erregte nun das kleesaure Ammoniak eine *schwache, allmählig erfolgende Trübung*.

Aus allen den vorstehenden Prüfungen ergab sich unbezweifelt, dass in dem untersuchten Wasser ausser einer Spur von Kohlensäure und einer geringen Menge hydrochlorsauren Kalks (Chlorcalcium) *nichts von andern Bestandtheilen mineralischer Wässer* enthalten sei. Da nun 4 Pfund des Wassers gehörig eingedampft, nur einen kleinen etwa 1 Zoll im Durchmesser haltenden Anflug von salzsaurem Kalk zurückliessen,

so erschien eine weitere Untersuchung auf feste Bestandtheile völlig überflüssig.

d) Gasausscheidungsversuch.

Obgleich nun die Qualität der Kohlensäure in dem Grumbacher Wasser so geringe war, dass sie vermöge der schwachen Röthung der Lackmustinctur und der *Nichttrübung* des *Baryt*- und *Kalkwassers* (s. oben) kaum 1 in 10,000 Gewichtstheilen betragen konnte*), so wurde doch der Gasausscheidungsversuch unternommen, um zu erfahren: ob der Sauerstoffgehalt des in diesem Wasser eingeschlossenen Atmosphärgases ein *grosser*, *mittler* oder *geringer* sei, d. i. ob dasselbe nach meiner Classification unter die *elektronegativen*, *indifferenten*, oder *elektropositiven* gehöre. Es sprachen übrigens die Versuche mit den Reagentien schon für die elektronegative Natur dieses Wassers. Es wurden daher der Gasentbindungsversuch und die eudiometrische Prüfung des ausgeschiedenen Gases auf die Weise unternommen, wie dieselbe B. I. S. 105 dieses Journals beschrieben worden ist.

Als Resultat dieser Untersuchung ergab es sich:

1) dass 100 Par. C. Zoll Grumbacher Wasser 3,33 C. Gas überhaupt, zusammengesetzt aus 1,99 C. Zoll Stickgas, 1,13 Sauerstoffgas und 0,21 C. Z. kohlensaures Gas enthalten, und dass mithin

2) 100 Maasstheile des von der Kohlensäure befreieten Gases dieses Wassers 36 Maasstheile Sauerstoff, also 15 pr. C. mehr als gewöhnliches Atmosphärgas in der Mischung haben.

e) Resultate der vorstehenden Prüfung.

Das Grumbacher Wasser gehört unter die *sehr reinen elektronegativen* Quellwässer unsers Erzgebirges, und eignet sich vortrefflich zu allen technischen Geschäften des Bleichens, Färbens, Brauens u. s. w., wie zu jedem Haus- und Fabrikgebrauch. Besonders ausgezeichnet wirken diese Wässer bei der Luftbleiche, auch scheinen sie das Wachsthum der Gräser vorzüglich zu befördern, wie denn auch das Grumbacher Wasser vorzüglich zu diesem Behufe verwendet wird. Nach

*) Man vergleiche mit dieser Bemerkung, was ich B. I. S. 108 dieses Journ. über den Gehalt des hiesigen Kreuzbrunnens von 1,2 Kohlensäure in 10,000 mitgetheilt habe.

unsern chemischen Ansichten kann nun wohl ein solches Wasser, wegen Mangel an allen salinischen Bestandtheilen, so wie wegen seines ganz unbedeutenden Gehaltes an kohlensaurem Gase, nicht unter die Mineralwässer gezählt werden; indessen bleibt es der Aufmerksamkeit der Aerzte anheimgestellt, weitere Erfahrungen über die Heilkraft solcher Wässer, deren eingeschlossenes Gas sich durch einen stärkern Gehalt an Sauerstoff auszeichnet, zu sammlen, und es bleibt immer der Beobachtung werth, dass gerade die erzgebirgischen Quellwässer dieser Art, wie das Grumbacher, Zothauer, Zwönitzer u. m. a., von Zeit zu Zeit den Ruf von Heilquellen erhalten.

4) *Resultate mehrfacher Untersuchungen der in der Umgegend Freibergs niederfallenden Meteorwässer.*

Da ich mich nun seit 3 Decennien öfters mit der Untersuchung der in hiesiger Umgegend fallenden Atmosphärwässer beschäftigt habe, so bin ich dahin gelangt, einige den Gehalt dieser Wässer betreffende Hauptresultate aufstellen zu können. Bei dieser Mittheilung setze ich voraus, dass der Leser mit den Untersuchungen, welche Zimmermann, Brandes, von Humboldt, Gay-Lussac u. m. a. mit Meteorwässern anstellten, sich bekannt gemacht habe.

Die von mir vorgenommenen Prüfungen wurden bald mit kleinern bald mit grössern, mehrere Male bis auf 30 Pfund der Wässer und darüber steigenden, Quantitäten angestellt, und wenn meine bei denselben erhaltenen Resultate nicht immer mit den Resultaten anderer Naturforscher übereinstimmen, so mag dieses grösstentheils von örtlichen Verhältnissen abhängig sein; wie dann z. B. der Gehalt an salzigen Theilen in der Nähe der Meere ein grösserer als mitten auf dem Festlande sein muss. Eben so wird der in der Luft schwebende Staub, welcher, meiner Ueberzeugung nach, die Hauptursache der Verunreinigung der Atmosphärwässer ist, nach der verschiedenen Beschaffenheit der Erdoberfläche dem Meteorwasser verschiedene Bestandtheile geben. Der grösste Theil der von mir untersuchten Meteorwässer, als: Regen, Schnee, Graupeln und Hagel, wurde eine halbe Stunde unweit Freiberg auf meinen gegen Westen gelegenen Feldern gesammelt. Diese Felder liegen über 1 bis 1½ Stunde von den Freiberger Hüttenwerken

an der Halsbrücke und Mulde, und es erreichen die Hüttendämpfe mit ihrem Gehalt an schwefelichter und arsenigter Säure nur selten, d. i. bei schwachem N. O. und O. Winde, und bei niedrigem Barometerstande diese Gegend, so wie Freiberg selbst überhaupt wenig wegen der herrschenden südlichen und westlichen Winde von ihnen berührt wird. Uebrigens fing ich auch zuweilen, nach längerem Regen oder bei anhaltendem Schneewetter, die Niederschläge im Hofe der Bergakademie auf. Dass übrigens alle die verschiedenen Arten der Prüfungen durch Sieden, Destilliren, Eindampfen u. s. w. mit der sorgfältigsten Abhaltung des Einflusses fremdartiger Substanzen unternommen wurden, versteht sich von selbst.

Nach diesen Vorbemerkungen folgen nun die Hauptresultate meiner Beobachtungen und Untersuchungen, aus meinen deshalb geführten Journalen im Auszuge.

a) Aeusseres Verhalten der Niederschläge.

Höchst selten zeigte sich das gefallene Regenwasser, oder die geschmolzenen Eisarten völlig ohne mechanisch eingemengte Theile, und nur bei anhaltend nassem Wetter und ziemlich ruhiger Atmosphäre fand dieses Statt. Nicht selten fand sich am Boden der grossen und hohen Auffangungsgefässe von Porcellan Sand, gewöhnlich mit Glimmerblättchen gemengt. Fast immer aber sezte sich bei längerem Stehen ein sehr feiner, grauer oder bräunlicher Anflug an den Wänden der Gefässe, so wie auch bei dem Eindampfen, ab. In allen diesen Sedimenten fand sich nichts von aussergewöhnlichen Bestandtheilen; der feine Anflug, so wie die zuweilen bei dem Eindampfen entstehenden Flocken, waren zum Theil verbrennbar, wahrscheinlich humushaltig. Niemals habe ich in denselben Nickel oder Schwefeleisen, oder Theile, welche auf eine Bildung von Aërolithen hindeuteten, gefunden. Eben so wenig ist mir rother oder sonst gefärbter Schnee vorgekommen. Einige Male fand sich, nach heftigen mit Sturm begleiteten Gewittern, etwas gelber Blüthenstaub, wahrscheinlich von Fichten, auf dem Wasser schwimmend, ein. Zu eben dieser Zeit fand man ihn auf den Pfützen in Freibergs Strassen schwimmend, und gelben Schaum bildend. Natürlich hielt ihn der Ununterrichtete für Schwefel. Das Vo-

lumen Wasser, welches eine gegebene Menge Schnee giebt, habe ich folgendermaassen gefunden:

Lockerer Federschnee gab:	12 bis 15	Vol.	1 Vol.	Wasser
Staubschnee bei starker Kälte	9 — 10	-	1 -	-
Gewöhnlicher Flockenschnee bei bedeutender Kälte . .	8 — 9	-	1 -	-
Gross- u. kleinblum. *Schneesterne*	7	-	1 -	-
Feiner, etwas feucht gefallener, körniger Schnee . .	4	-	1 -	-
Graupeln	3	-	1 -	-
Zerstossener u. gröblich durchgesiebter *Hagel*	$1\frac{3}{4}$	-	1 -	-

b) Gasgehalt der Niederschläge.

Im Ganzen genommen habe ich diesen wenig abweichend gefunden. Ich verwendete öfters zu der Prüfung des Gasgehaltes der Schnee-, Regen- und Hagelwässer 1000 Par. C. Z. in besondern Gefässen gesammelte Niederschläge; gewöhnlich aber wurden 50 C. Z. des Wassers ausgekocht. Zur Erkennung freier Kohlensäure verwendete ich ausserdem die Lackmustinctur, den Kohlaufguss und starkes Barytwasser. Am meisten ist mir bei diesen Untersuchungen der geringe Gehalt der Atmosphärwässer (mit Ausnahme des Thaues), an Kohlensäure aufgefallen. Lackmustinctur und Barytwasser wurden niemals verändert, und nur der empfindlichere Kohlaufguss zuweilen ein wenig geröthet. Das letztere wurde besonders einige Male bei zerlassenem Schnee bewirkt. Uebrigens gab der Schnee, vorzüglich aber der Hagel, etwas weniger Gas im Allgemeinen, obgleich ich ihn mit Behutsamkeit bei gelinder Wärme schmolz, und das Gefäss mit seinem Gehalt immer der Wärme entnahm, wenn noch ein Theil des gefrorenen Niederschlages ungeschmolzen war. Bei dem Sieden selbst entwickelte sich immer vor dem Eintritt des Siedepunctes die geringste Menge, d. i. ungefähr $\frac{1}{6}$ der Gase. Bei dem Anfange des Siedens kam die grösste Menge Gas, und während des Siedens dauerte eine schwache Gasentbindung noch 10 — 12 Minuten lang fort. Das sich vor dem Sieden entwickelnde Gas war am reichsten an Kohlensäure, und nicht viel reicher an

Sauerstoff als Atmosphärgas; das darauf bei dem Eintritt des Siedens folgende enthielt schon gegen 27 — 28 p. C. Sauerstoffgas und wenig Kohlensäure; das zuletzt austretende Gas war ohne Kohlensäure, enthielt aber über 30 p. C. Sauerstoffgas. Zum Belege des über die erhaltenen Gasmengen gesagte, theile ich hier die zwei, von einander am meisten abweichenden Resultate zweier Gasentwickelungs- und Gaszerlegungsversuche des Jahres 1835, aus meinem Journale mit:

A. 1000 C. Z. des bei einem starken Gewitterregen am 1. Aug. 1835 gefallenen Wassers gaben:

Sauerstoffgas . . .	9,71 C. Z.
Stickgas	20,49 -
Kohlensaures Gas . .	0,80 -
	31,00 C. Z.

Das entwickelte Gas enthielt mithin nach Maassprocenten in 100: Sauerstoffgas 31,29, Stickgas 66,12, kohlens. Gas 2,69.

B. 38 Maass des am 23. 24. und 25. Dec. 1835 zum Theil etwas feucht gefallenen, feinkörnigen und grossen flockigen Schnees gaben die reichliche Menge von $9\frac{7}{8}$ Maass Wasser. 1000 C. Z. dieses Wassers lieferten:

Sauerstoffgas . . .	7,50 C. Z.
Stickgas	17,00 -
Kohlensaures Gas . .	1,00 -
	25,50 C. Z.,

welche procentalisch gemischt waren aus: Sauerstoffgas 29,4, Stickgas 66,6, und kohlensaurem Gase 3,9.

Das der Gehalt des Thaues an kohlensaurem Gase grösser als der der Regen- und Schneewässer ist, habe ich schon früher bemerkt. Ich habe den Thau mehrmals von Gräsern in eine flache Porcellanschale abgestrichen, und ihn theils von grossblättrigen Pflanzen gesammelt. Immer röthete derselbe bedeutend die Lackmustinctur, und gab mit Barytwasser einen Niederschlag von kohlensaurem Baryt. Durch Wägung des letztern bestimmte sich der Gehalt des Thaues an Kohlensäure nach Maassprocent zwischen 1,7 und 2,2.

c) Verhalten der Atmosphärwässer gegen Reagentien und Angabe ihrer fixen Bestandtheile.

I. Das empfindlichste Reagens für diese Wässer, welches mir bei 213 Beobachtungen nur 2 Mal gar keine Anzeigen ge-

geben hat, ist die Lösung des *salpetersauren Silberoxyds.* Sehr abweichend sind aber, aus Ursachen, welche ich später zu entwickeln bemühet sein werde, diese Reactionen, und zwar

1) das Wasser bleibt nach hinzugegossener Silbersolution klar, und erhält zuerst nach mehreren Stunden im Sonnenlichte eine schwache *blassrothe,* oder *blaurothe,* oder *blauschwarze* Färbung, und erst nach mehreren Tagen setzt sich eine unbedeutende Menge eines eben so gefärbten Sedimentes aus demselben ab.

2) Die Wässer bleiben, wie oben gesagt, klar; aber die Färbungen erfolgen schon in wenigen Minuten, und die Sedimente ebenfalls schneller und etwas reichlicher.

3) Die Wässer bleiben bei dem ersten Hinzugiessen der Silbersolution klar, trüben sich aber ein wenig milchicht nach 1 bis 2 Minuten. Im Sonnenlichte erfolgt sodann schnell die rothe, blaurothe oder blauschwarze Färbung, und nach einigen Stunden bilden sich auch bereits die eben so gefärbten Sedimente.

Dieses Verhalten der Atmosphärwässer kommt am häufigsten vor.

4) Die Wässer trüben sich sogleich bei dem Eintröpfeln der Solution (jedoch nie bis zum Käsigflockigen), und die genannten Färbungen und Sedimentirungen erfolgen schnell und reichlich im Sonnenlichte. Dann nehmen nicht selten die mit dem Reagens versetzten Wässer die Farbe eines dunkeln Rothweines, oder die einer blauschwarzen Tinte an.

II. Die *Goldsolution* (Chlorgoldlösung) lässt die Wässer I, 1 und 2 unverändert. Die Wässer II, 3 und 4, und namentlich die sich durch Silbersolution *roth färbenden,* werden durch dieses Reagens purpurfarben, ohne Einfluss des Sonnenlichtes.

III. Das *kleesaure Ammoniak* giebt nur mit den Atmosphärwässern, wenn sie sich mit der Silbersolution, wie bei I, 4 angezeigt, verhalten, einige Minuten nach dem Hinzugiessen eine schwache Trübung.

Mit Ausnahme des oben bereits angeführten Blaukohlaufgusses, habe ich durch keins der bei der Untersuchung der Wässer gebräuchlichen Reagentien die Gegenwart fremder Bestandtheile erkennen können; auch habe ich nie, selbst auch nicht in dem Regenwasser oder Hagel der Gewitter, Salpeter-

säure gefunden. Nur erst, wenn die unter I, 3 und 4 angezeigten Wässer um das 90- bis 100fache ihres Volumens durch Eindampfung concentrirt wurden, zeigten sich nicht allein die bereits angeführten Reactionen stärker, sondern es liessen sich auch durch Aetzammoniak, durch basisch kohlensaures Kali, so wie durch salpetersauren Baryt zuweilen Niederschläge in geringer Menge sehen. Bei der Concentration wurden immer die unter I, 4 angeführten, sich durch Silbersolution stark röthenden, Wässer blass weingelb.

Durch alle diese Reactionen wurde immer vorwaltend der salzsaure Kalk, und ein organischer Stoff (Pyrrhin) gefunden. Unbedeutender waren die Spuren von salzsaurem Natron und salzsaurer Magnesia, so wie von schwefelsaurem Natron. Mehrere Untersuchungen auf die Quantität der in den Wässern gelösten Stoffe gaben in 20 Pfund

der Wässer I. 1, 0,7 bis 0,9 Gran
- - I. 2, 0,9 — 1,3 -
- - I. 3, 1,3 — 2,5 -
- - I. 4, auch nie über 3,2 Gran, bald mehr salzige, bald mehr bräunliche, humusähnliche Bestandtheile.

Vermöge aller dieser, durch mehrjährige Beobachtungen und Untersuchungen gewonnenen, Resultate glaube ich nach meiner Ansicht nun folgende Erklärungen über die chemische Constitution der Atmosphärwässer geben zu dürfen:

A. Die Atmosphärwässer enthalten keine Bestandtheile, welche auf eine *Bildung* nicht organischer oder organischer Körper, aus Elementen neu geschaffen, hindeuten könnten.

B. Alle mineralischen Stoffe, welche man in dem Regenwasser oder in den gefrorenen Niederschlägen will gefunden haben, als Schwefelkies im Hagel (s. Gilbert's Annalen B. 16. St. 3. S. 340.), oder Steinstaubregen u. dgl. m., werden denselben nur durch Stürme oder durch andere Veranlassungen mechanisch eingemengt, und die von einigen angenommene Bildung der Aërolithen in der Erdatmosphäre wird weder durch Thatsachen noch durch Kenntnisse, welche wir von der chemischen Zusammensetzung der Mineralkörper erlangt haben, unterstützt. Die salzigen Bestandtheile verdanken die atmosphärischen Wässer höchst wahrscheinlich den salzigten Meeren und Seen. Die Stürme zerschlagen auf deren Oberfläche das Was-

ser, entweder Woge an Woge, oder Wogen an Felsen zu feinem Staub, welcher durch eben diese Stürme bis zu den Wolken erhoben wird. Die grössere Menge dieses aufgetriebenen salzigen Wassers fällt in der Nähe der Meere mit dem Regen nieder, wie denn schon Löwenhoek und Fuller in Sussex 1705 dergleichen Salzstürme beschrieben, welche noch ¼ engl. Meile weit von der Küste die Gewächse incrustirten. Ein geringerer oder grösserer Rest dieses Salzwassers wird dann auch in den Wolken weiter über dem Festlande fortgeführt. Dass sich in dem aus ihnen niederfallenden Wasser oder Eis immer eine verhältnissmässig grössere Menge von salzsaurem Kalk (Chlorcalcium) findet, dürfte in der starken Anziehung, welche zwischen diesem Salze und dem Wasser besteht, zu suchen sein; wie denn auch wirklich bei der Destillation der Lösungen von salzsaurem Kalk und Talk von diesen Salzen etwas mit übergeht. *)

C. Was den organischen Stoff **) in dem Atmosphärwasser, welchen man Pyrrhin genannt hat, anbetrifft, so lasse ich es dahin gestellt sein, ob man denselben als einen eigenthümlichen Körper zu betrachten hat, oder ob derselbe, wie es mir wahrscheinlicher ist, dem Humus der Ackererden seine Entstehung verdankt. So viel ist gewiss, dass er den Atmosphärwässern durch den aufgewirbelten Erdstaub mitgetheilt wird. Man darf nur jede Ackererde mit kaltem destillirtem Wasser auslaugen, und *man wird dieselbe Röthung des so bereiteten Wassers durch die Silbersolution,* wie sie stärker oder schwächer die Atmosphärwässer geben, wahrnehmen.

Für die unter B. und C. gegebenen Ansichten führe ich nun, vermöge meiner Beobachtungen, folgende Thatsachen an:

1) Wenn nach vorhergegangener trockner Witterung Regen oder Schnee niederfällt, vorzüglich aber bei Gewitterstürmen, die auf trockenes Wetter folgen, sind die staubigen Sedi-

*) S. Krüger in Schweigger's älterem Journal B. V. H. 2. S. 163.

**) Ueber die Kryptogamen, welche man im rothen Schnee will gefunden haben (s. Schweigg. Journ. neue Reihe) kann ich nicht urtheilen, da mir dergleichen rother Schnee nie zu Gesicht gekommen ist. Wahrscheinlich bilden sich diese Kryptogamen zuerst auf dem gefallenen Schnee.

mente in diesen Niederschlägen am grössten, und dann wird das Wasser dieser Niederschläge, wie oben unter 1, 4 angeführt worden ist, durch die Silbersolution und Licht *dunkelroth gefärbt*.

2) Hat es schon seit längerer Zeit geregnet oder geschneiet, und es fallen nun Niederschläge mit heftigen, westlichen Stürmen ein, so enthalten dieselben wenig Pyrrhin, aber desto mehr hydrochlorsaure Salze. Das durch die Silbersolution getrübte Wasser wird im Sonnenlichte *blauschwarz*, und das kleesaure Ammoniak zeigt Kalkgehalt an.

3) Bei lange anhaltendem weit verbreitetem Regen bei ruhiger Luft (Landregen), so wie bei ähnlichem Schneewetter, ist der Gehalt sowohl an Salzen als an Pyrrhin höchst unbedeutend, und zuweilen, obwohl selten; sind die Atmosphärwässer ganz frei davon.

4) Bei den bei Weststürmen fallenden Regen zeigt sich zuweilen ihr Verhalten gegen die Silbersolution wie aus 1) und 2) gemischt. Sie werden röthlich schwärzlich gefärbt. Ueberhaupt finden sich zwischen dem Verhalten 1) und 2) mehrere Varietäten ein.

D. Der Gasgehalt der atmosphärischen Niederschläge erklärt sich wohl leicht, seitdem wir wissen, dass das Sauerstoffgas dem Wasser stärker als Stickgas adhärirt, und wenn der geringe Gehalt der Atmosphärwässer an Kohlensäure auffällt, so ist zu bedenken, dass die Atmosphäre selbst nur einen geringen Antheil derselben enthält. Dass der Pflanzenthau reicher an Kohlensäure ist, dürfte wohl in der Anziehungskraft der Pflanzen gegen die Kohlensäure zu suchen sein.

Dass übrigens die atmosphärischen Wässer wegen ihrer verschiedenen Gehalte, und überdiess oft sehr elektrisch, das Pflanzenwachsthum stärker als reines Wasser befördern müssen, ist einleuchtend, und vermöge dieser die Vegetation befördernden Kraft wird es möglich, dass Pflanzen in Felsenklüften und magerem Sande eingewurzelt, ohne Humusnahrung wachsen können. Schliesslich bemerke ich noch als Beitrag zu den Erfahrungen über zufällige Verunreinigung der Atmosphärwässer, dass die bei ruhigem Wetter in der Nähe der Freiberger Hüttenwerke niederfallenden, einen bedeutenden Gehalt an schwefelichter und Schwefelsäure, so wie eine Spur von arsenigter

Säure führen, welche Gehalte auf die meisten Pflanzen nachtheilig wirken, indessen einige derselben, wie die Kohlarten, als Kohlrabi und Blumenkohl, durch diese Niederschläge ganz vorzüglich gedeihen.

---

3) *Mikrochemische Ausmittelung metallischer Gifte,*

von

Fr. Goebel.

(Hierzu Tab. I. Fig. I. u. II.)

Wenn es sich um die Nachweisung irgend eines Körpers handelt, und dazu mehrere Methoden vorhanden sind, so verdient unstreitig diejenige vorgezogen zu werden, welche bei Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung ein unzweifelhaftes Resultat liefert. Diess ist aber um so mehr zu beachten, wo die heiligsten Güter der Menschen, Achtung, Ehre und Leben in Frage kommen, wie bei der gerichtlich chemischen Nachweisung eines Giftes.

Darum ist auch die Ausmittelung giftiger Substanzen, und insbesondere die des Arsens, von jeher ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Chemiker gewesen, darum haben es die Ausgezeichnetsten derselben nicht verschmäht, sich öffentlich darüber auszusprechen, so dass man meinen sollte, der Gegenstand sei jetzt erschöpft und lasse nichts mehr zu wünschen übrig.

Ohne mich nun hier in eine kritische Beleuchtung der vorhandenen Methoden einzulassen, denn wer kennt nicht die vortrefflichen Angaben von Berzelius, Liebig, Rose u. a. m., erlaube ich mir, eine neue der Prüfung der Chemiker zu übergeben, mittelst welcher man nicht nur die kleinsten Quantitäten von Arsen und andern Metallen rasch und sicher nachweist, sondern welche auch wegen ihrer Einfachheit von Jedermann, selbst von solchen, die nur geringe Kenntnisse in der chemischen Experimentirkunst besitzen, ausgeführt werden kann.

Ein Uhrschälchen, eine kleine zwei Zoll lange, eine Linie weite, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, eine kleine Weingeistlampe (oder in Ermangelung derselben jedes Wachs- oder Talglicht), bilden den kleinen Apparat. Ein Gran *trocke-*

nes ameisensaures Natron ist die Substanz, welche innerhalb weniger Minuten die An- oder Abwesenheit des Arsens, des Quecksilbers, des Kupfers, des Bleis u. s. w. auf die unzweifelhafteste Weise darthut.

Man hat nicht nöthig, wie bei den zur Entdeckung dieser Körper vorhandenen Methoden, dieselben zuvor in gewisse Verbindungen zu verwandeln, wobei nicht selten durch unvermeidliche Verluste, besonders bei kleinen Quantitäten, der Versuch unsicher wird, sondern die oben genannten Metalle können vorkommen in irgend einer Verbindung; z. B. Arsen, als arsenig- oder arseniksaures Silber-, Kupfer-, Calcium-, Kaliumoxyd, als Schwefelarsen, sowohl für sich als mit andern Schwefelmetallen verbunden, als arsenige- oder Arseniksäure u. s. w., und stets wird dasselbe mit gleicher Zuverlässigkeit, innerhalb weniger Minuten, nachgewiesen. Wer sich mit Bestimmung des Arsens in den Antimonpräparaten beschäftiget hat, wird wissen, wie viel die dafür angegebenen Prüfungsmethoden zu wünschen übrig lassen, während nach meinem Verfahren augenblicklich auch noch Spuren von Arsen, wenn dasselbe sonst vorhanden ist, angezeigt werden.

Ich pflege auf folgende Weise zu experimentiren:

In einem Uhrschälchen wird ein halber bis ganzer Gran der arsenhaltigen Substanz (NB. ist es eine Arsenverbindung, d. h. irgend ein arsenig- oder arseniksaures Metalloxyd oder Schwefelarsen, so reicht noch weniger als $^1/_{100}$ Gran schon vollkommen hin) mit ungefähr der doppelten Menge trockenen ameisensauren Natrons, mittelst einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre (wozu mir gewöhnlich das zum Versuch bestimmte Glasröhrchen selbst dient) gehörig gemischt, das Gemisch sodann auf ein kleines Stückchen geglättetes Papier geschüttet, und von diesem in das oben genannte Glasröhrchen.

Auf diese Weise vermeidet man bei kleinen Quantitäten auch den geringsten Verlust. Nahe am offenen Ende der kleinen Röhre schlinge ich einen kleinen Streifen doppelt oder dreifach zusammengelegtes Fliesspapier, um an dessen Enden die Glasröhre zu halten, deren Inhalt jetzt über einer kleinen Weingeistlampe allmählig erhitzt wird. Fig. 2. versinnlicht das Angeführte und zeigt, wie und in welcher Richtung die kleine

Röhre zu halten und zu erhitzen ist. Nach einer halben bis ganzen Minute ist der Versuch beendigt, und das Arsen in metallischer Gestalt, unfern der erhitzten Stelle, sublimirt. Wurde ein arsenig- oder arseniksaures Metalloxyd angewendet, so findet man im Rückstande das Oxyd reducirt, und macht kleine Quantitäten dadurch sichtbar, dass man mittelst eines Feilstrichs die Röhre zwischen dem Arsenanflug und der geglühten Masse zerschneidet, letztere herausnimmt, und in einem Agat-, Glas- oder Porcellanmörser mit der Pistille scharf drückt, und hierauf Wasser hinzugiesst. Dieses löst das Natron, oder wenn ein Schwefelmetall behandelt worden war, das Schwefelnatrium auf, und das Metall wird in Gestalt kleiner Flitterchen sichtbar.

Dass die rasche Reduction durch das beim Glühen aus der Ameisensäure frei gewordene Kohlenoxyd bewirkt wird, braucht wohl kaum erwähnt zu werden, auch habe ich schon im Jahr 1833 in den Memoiren der kaiserl. Akademie der Wissenschaften zu St. Petersburg, so wie in Schweigger-Seidel's Journal für Chemie *), andere Versuche über die reducirende Wirkung der Ameisensäure bekannt gemacht.

*) „Wenn Sie sonst die Güte haben wollen, sich von meinen Angaben durch einige Versuche zu überzeugen," schreibt mir Freund Göbel in einem Briefe vom 4ten December 1835, „so werden Sie finden, wie vortheilhaft meine Methode zur Nachweisung des Arsens für die gerichtlich chemische Ausmittelung ist. Die Versuche über die reducirende Wirkung des Kohlenoxydgases kann ich jetzt, wegen Mangel an Zeit, nicht weiter verfolgen, werde aber später die Fortsetzung liefern; die Versuche sind neu und interessant, darum wollte ich sie vorläufig nicht zurückhalten."

Hierzu fühle ich mich verpflichtet Folgendes zu bemerken. Seit Freund Göbel in meinem *neuen Jahrbuch der Chemie und Physik* 1833. Bd. VII. S. 74 — 80 seine höchstinteressanten Beobachtungen über das *Verhalten der Ameisensäure zu einigen Metalloxyden und Hyperoxyden* veröffentlicht hat, habe ich die ameisensauren Neutralsalze, und namentlich das ameisensaure Natron, in meinen Vorlesungen stets als einen, überwiegenden Vortheil gewährenden Stellvertreter des kohlensauren Natrons zur Reduction der Metalle nicht blos empfohlen, sondern diese Vortheile auch durch Versuche nachgewiesen. Insbesondere habe ich es für gerichtlich-chemische Prüfungen auf metallische Gifte und namentlich für Arsen, Quecksilber und Kupfer, als die am häufigsten vorkommenden Metalle, deren Verbindungen, als Gifte, Gegenstand der forensischen und

Obgleich Quecksilber, Silber, Kupfer, Blei u. s. w. auch auf andere Weise, besonders durch das Löthrohr, in der Hand des Sachkundigen, nachgewiesen werden können, so mögen dennoch die Resultate der Versuche, welche ich zur Bestimmung dieser Metalle nach dem oben angeführten Verfahren angestellt habe, hier Platz finden, weil dieselben die Nützlichkeit des ameisensauren Natrons bestätigen, das jetzt wohl in keiner Reagentiensammlung fehlen darf, und für den Gerichtsarzt von höchster Bedeutung ist.

1) *Arsen* wird als metallisches Sublimat nachgewiesen: im *Kermes*, *Goldschwefel*, *schwarzen Schwefelantimon* bis zu einer Beimengung von $^1/_{1000}$ Schwefelarsens.

2) Die bekannten arsenigsauren Kupferoxyde, das *Wienergrün*, *Schweinfurtergrün*, *Scheelsche-Grün*, zerfallen in metallisches Arsen und metallisches Kupfer; eben so wird *arsenigsaures Silberoxyd* in metallisches Arsen und metallisches Silber zerlegt.

3) *Quecksilberchlorür* und *Quecksilberchlorid*, *Schwefelquecksilber* und *salpetersaures Quecksilberoxydul* geben in den kleinsten Quantitäten noch einen brillanten Anflug von metallischem Quecksilber. Die kleinsten Kügelchen mache ich dadurch dem Auge sichtbar, dass ich den Anflug mit der benetzten Spitze eines Platindrathes zusammen schiebe, und in ein Uhrschälchen bringe, wo auch das kleinste Tröpfchen noch deutlich wahrgenommen werden kann.

4) *Salpetersaures Silberoxyd*, so wie *Chlorsilber*, werden rasch und vollständig reducirt. Ersteres mit einer kleinen,

policeilichen Chemie sind. Bei sehr kleinen Mengen von Arsen pflegte ich gewöhnlich, nach dem Einbringen der Masse in die an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, einen Theil dieser letztern etwas auszuziehen, wie beim Berzelius'schen Verfahren. In jeder Beziehung kann ich daher die Vortrefflichkeit des Göbel'schen Verfahrens aus eigener Erfahrung bestätigen. Bei Schwefelmetallen nimmt man einen sehr eigenthümlichen, an den Schwefelalkohol erinnernden Geruch wahr, dessen auch Göbel in der folgenden Notiz gedenkt (S. 387). Ob sich hier wirklich Schwefelalkohol oder ein ähnlicher flüchtiger Körper bilde, wird die Fortsetzung von Göbel's Versuchen über die reducirende Wirkung des Kohlenoxydgases lehren, welche der Leser mit gleicher Begierde erwarten wird, wie der Unterzeichnete.

Schweigger-Seidel.

gefahrlosen Verpuffung. Im Mörser erhält man die schönsten Silberlamellen.

5) *Brechweinstein*, *antimonige* – und *Antimonsäure* werden vollkommen reducirt. Die Weinsäure des Brechweinsteins bläht sich stark auf, darum darf man nicht zu viel, oder die Glasröhre nicht zu klein anwenden.

6) *Bleioxyd* und *Bleisalze* werden reducirt, eben so

7) *Zinkoxyd* und *schwefelsaures Zinkoxyd.*

8) *Schwefelsaures Kadmiumoxyd* wird dergestalt reducirt, dass ein Theil des Kadmiums an der erhitzten Stelle verbleibt, während ein anderer Theil, ähnlich dem Arsen, nur mit hellerem Glanze, sublimirt.

---

4) *Ueber das Verhalten mehrerer Oxyde, Chloride und Sulphuride gegen Kohlenoxydgas,*

von

Fr. Göbel.

(Hierzu Fig. 2.)

In den vorstehenden Versuchen zeigte sich die desoxydirende Eigenschaft des Kohlenoxyds der Ameisensäure auf eine so befriedigende Weise, dass ich nicht unterlassen konnte, auch das Verhalten der reinen Gasart gegen Metalloxyde, Chloride und Sulphuride zu prüfen, zumal da in dieser Beziehung noch keine Versuche angestellt worden sind. Obgleich nun die Resultate meine Erwartungen nicht ganz befriedigten, indem die Wirkungen des Kohlenoxyds in statu nascente, wie es der Fall beim Erhitzen der ameisensauren Salz eist, weit energischer waren, als hier, so will ich dennoch die Versuche nicht zurückhalten, da sie neu sind und manche nicht uninteressante Thatsachen enthalten.

Ich liess aus einem gläsernen Gasometer (a), dessen Gasleitungsröhre (b) mittelst eines Hahnes (c) willkührlich geöffnet und verschlossen werden konnte, Kohlenoxydgas über Chlorcalcium (d) in eine noch mit einer Gasleitungsröhre versehene Glasröhre (e) treten, in welcher sich die zu zersetzende Metallverbindung durch eine untergestellte einfache Weingeistlampe

(f) im rothglühenden Zustande befand. Die grössere oder kleinere Flamme des entweichenden Kohlenoxydgases, so wie deren Farbe, wenn man dasselbe an der Mündung der Gasleitungsröhre (g) anzündet, so wie auch das gänzliche Verlöschen der Flamme, zeigen genau den Gang der Operation an, so dass man willkührlich den Hahn des Gasometers mehr oder weniger schliessen oder öffnen kann, nach Massgabe des verbraucht werdenden Gases.

1) *Kupferoxyd* wird sehr rasch, selbst in dem nicht durch Chlorcalcium getrockneten Gasstrome reducirt. Die beginnende Reduction kündigt sich durch ein lebhaftes Rothglühen an, welches sich durch die ganze Masse bis zur vollendeten Desoxydation verbreitet, wie es auch Berzelius bei der Reduction durch Wasserstoffgas wahrgenommen hat. Will man sich recht schnell von der desoxydirenden Wirkung des Kohlenoxydgases durch einen einfachen Versuch überzeugen, so braucht man nur einige Grane ameisensaures Natron in eine 4 bis 6 Zoll lange, gegen eine Linie weite und an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre zu bringen, in die Mitte der Glasröhre aber etwas Kupferoxyd zu legen, letzteres durch eine kleine Lampe bis zum anfangenden Glühen zu erhitzen und hierauf durch eine andere Lampe aus dem ameisensauren Natron das Kohlenoxydgas zu entbinden, wo nach wenigen Augenblicken das Kupferoxyd metallisch erscheint.

2) *Eisenoxyd* wird schnell in schwarzes Oxydul verwandelt und bei fortgesetztem, stärkerem Glühen grösstentheils reducirt. Man muss dasselbe im Apparate erkalten lassen, weil es, noch warm an die Luft gebracht, pyrophorisch erglüht.

3) *Molybdänsäure* wird zu braunem, oder violettbraunem Oxyde reducirt.

4) *Nickelhyperoxyd* und Oxyd werden vollkommen reducirt.

5) *Chromoxydul* wurde nicht verändert.

6) *Chromschwefel* wurde zersetzt, das entweichende Gas brannte mit weissbläulicher Flamme, roch nach Schwefelkohlenstoff und in der Röhre hinterblieb grünes Chromoxydul.

7) *Chromsaures Kali* wurde partiell zersetzt und ein Theil der Chromsäure in Chromoxydul verwandelt.

8) Titansäure erlitt keine Veränderung.

9) *Scheelsäure* wird in blaues Scheeloxyd verwandelt.

10) *Schwefelantimon* wurde langsam und unvollkommen zersetzt.

11) *Chlorsilber* wurde rasch in metallisches Silber verwandelt, während Phosgengas entwich und sich durch seine die Augen und Nase reizenden Eigenschaften, so wie durch eine weisse glänzende Flamme zu erkennen gab.

12) *Chlorblei* wurde unter Bildung von Phosgensäure unvollständig zersetzt.

Diess sind die vorläufig von mir ausgeführten Versuche, welche alle zu Gunsten der reducirenden Wirkung des Kohlenoxydgases sprechen, die ich aber, im Augenblick von andern Geschäften gedrängt, nicht fortsetzen konnte. Es zeigen dieselben zur Genüge, wie fruchtbringend eine weitere Ausdehnung derselben sein wird. Es ergiebt sich aus ihnen die Möglichkeit der Zersetzung der Oxyde, Sulphuride und Chloride durch genannte Gasart, denn wahrscheinlich werden die meisten dieser Verbindungen *in einer höheren Temperatur* zerlegt werden, die ich aber bei augenblicklichem Mangel an dazu erforderlichen, passenden Porcellanröhren nicht geben konnte. Es steht zu erwarten, dass auf diesem Wege die noch wenig untersuchte Phosgensäure in grösserer Menge erhalten werden kann, auch scheint sich das Verfahren zur Darstellung der Prot-Oxyde von schwer reducirbaren Metallen zu eignen.

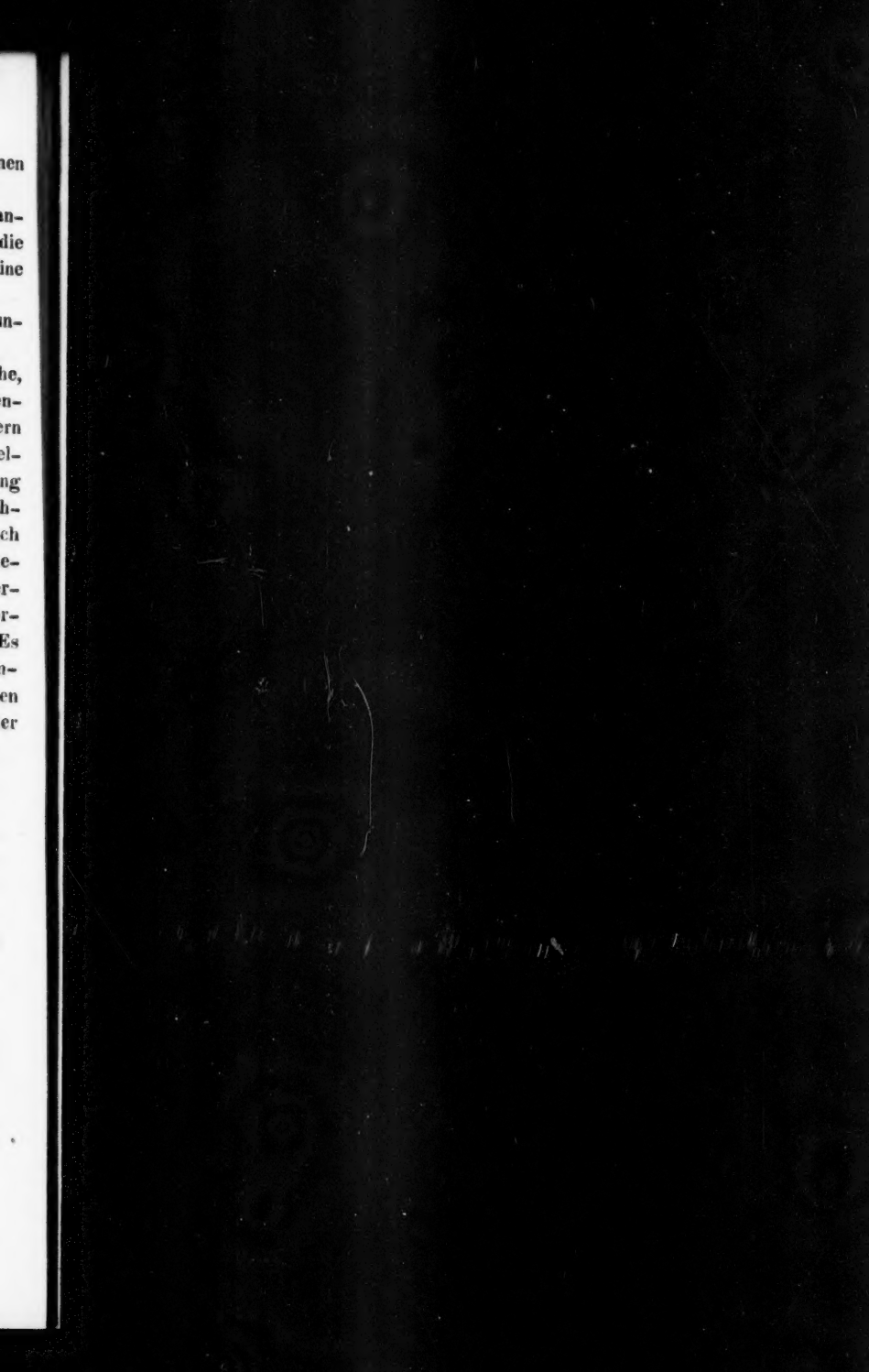


Fig. 1

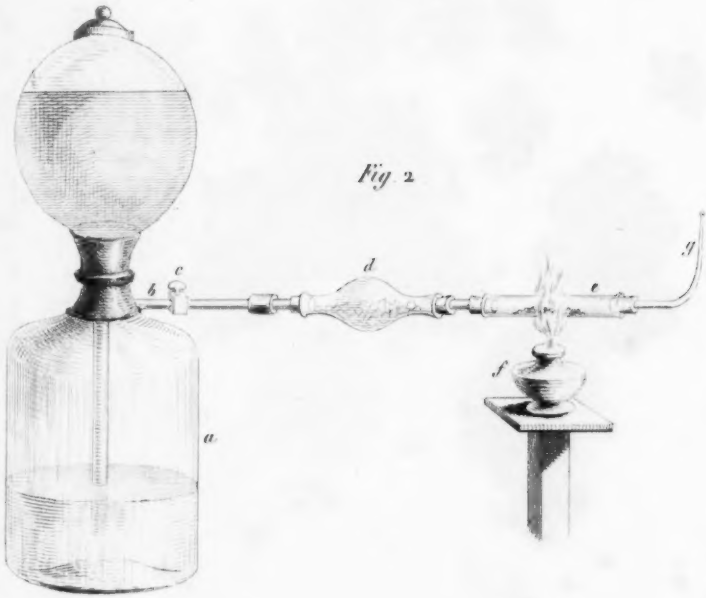


Fig. 2